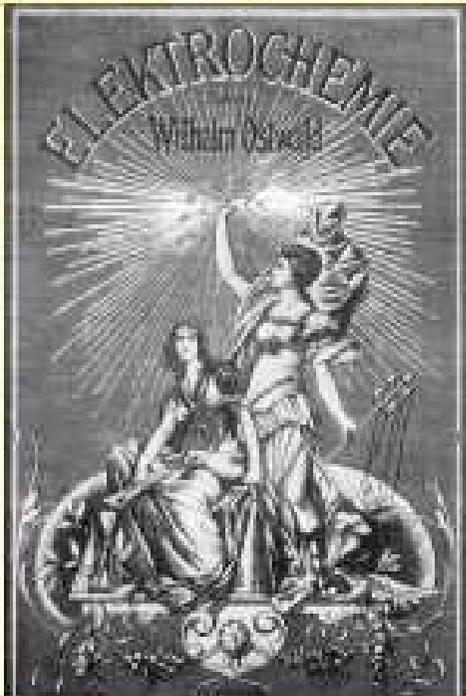


# Elektrochemie



1896:

"Elektrochemie: Ihre  
Geschichte und Lehre"

(1151 S.)

Constanze Donner

[constanze.donner@atotech.com](mailto:constanze.donner@atotech.com)

[donner@chemie.fu-berlin.de](mailto:donner@chemie.fu-berlin.de)

Freitag: 14.15 – 15.45

Übungen: 16.00 – 16.45

## Klausurtermine

Wichtige Termine: 08. 12. 8.00 - 10.00 Uhr

23.02. 10.00 – 12.00 Uhr

## Zusammensetzung der Zensur:

Vortragsthemen: 25 %

Klausur : Durchschnitt aus beiden Klausuren

Jede Klausur muss bestanden werden, d. h. > 50 %

### **Empfohlene Literatur:**

1. K. Hamann, W. Vielstich: Elektrochemie, Wiley VCH
2. G. Wedler: Lehrbuch der Physikalischen Chemie, Verlag Chemie
3. W. Schmickler: Grundlagen der Elektrochemie, Vieweg
4. E. Gileadi: Electrode Kinetics for Chemists, Chemical Engineers, and Material Scientists, VCH: New York, Weinheim, Cambridge, 1993
5. A.J. Bard, L.R. Faulkner: Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications. John Wiley: New York et al., 1980
6. Southampton Electrochemistry Group: Instrumental Methods in Electrochemistry, Ellis Horwood: New York, London et al., 1990
7. J. O'M Bockris: Modern Electrochemistry, Plenum Publishing, 1970

# Was ist Elektrochemie?

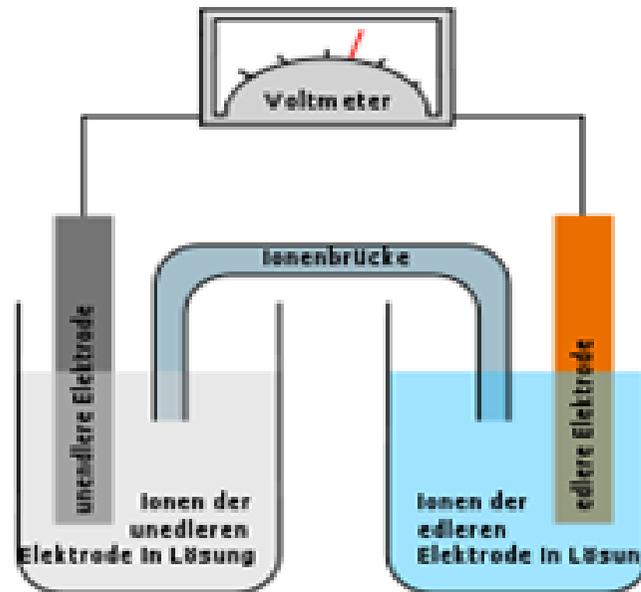
Die Elektrochemie ist die Wissenschaft von den Strukturen und Prozessen an der Grenze zwischen einem elektronischen und einem ionischen Leiter oder zwischen zwei ionischen Leitern

## Elektronische Leiter

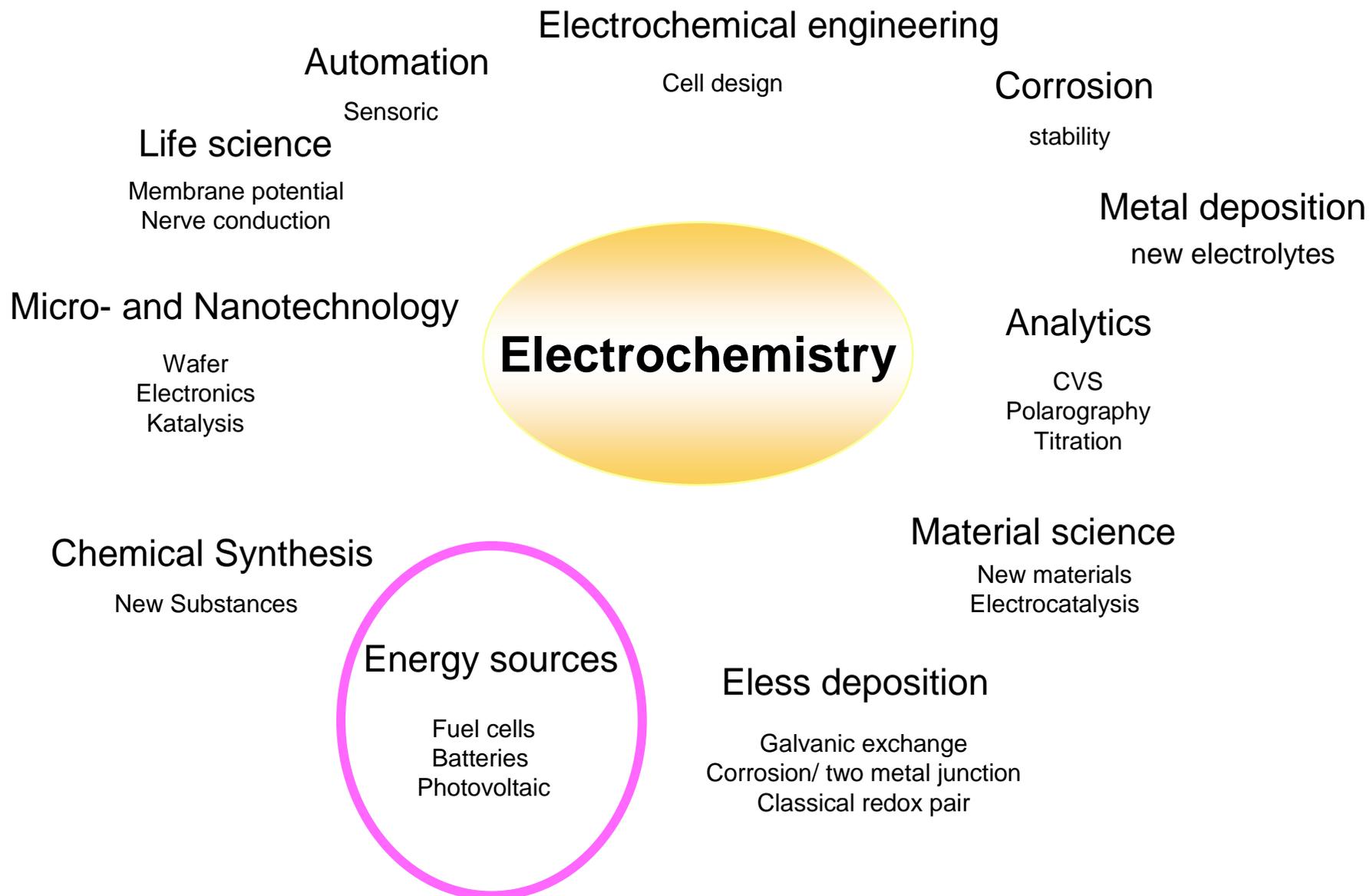
Metalle: Cu, Zn, Sn, Ni, Au, Ag, ....  
Halbleiter: anorganisch: Si, TiO<sub>2</sub>,  
organisch: leitfähige Polymere

## Ionische Leiter

wässrige Elektrolyte  
Salzschmelze  
Festelektrolyte  
Ionische Flüssigkeiten



# Generelle elektrochemische Felder



## Beispiele Topics ISE 2010 - International Society of Electrochemistry

- New Insights in Ionic Liquids Electrochemistry
- Environment, Water and Analytical Electrochemistry
- Bioelectrochemistry – From Fundamentals to Applications – Focus Nanostructured materials
- Electrochemical Energy conversion and storage
- Electroactive Polymers, Nanocomposite Materials, Inorganic electroactive materials
- Corrosion Science: Mechanism and Methods
- Electrodeposition for material synthesis and nanostructure fabrication
- Electrochemical process engineering
- Molecular Electrochemistry – Methods, Models, Molecules, Materials
- Interfacial Electrochemistry – From Experiment to Theory
- Sensors and Biosensors
- Electrochemistry on local Scale
- Surface Functionalization
- Enzymes and Microbes for Energy production in Biofuel cells
- Physical Modelling in Fuel Cells
- General Sessions

### ECS – Electrochemical Society

- Semiconductor Packaging
- Electroless Deposition etc, etc

# Elektrochemie

Physik  
Spektroskopie  
SERS// SEIRS

Chemie ( Stoffumsätze)

Biologie

Eine interdisziplinäre Wissenschaft

Maschinenbau  
Systembau

Elektrotechnik

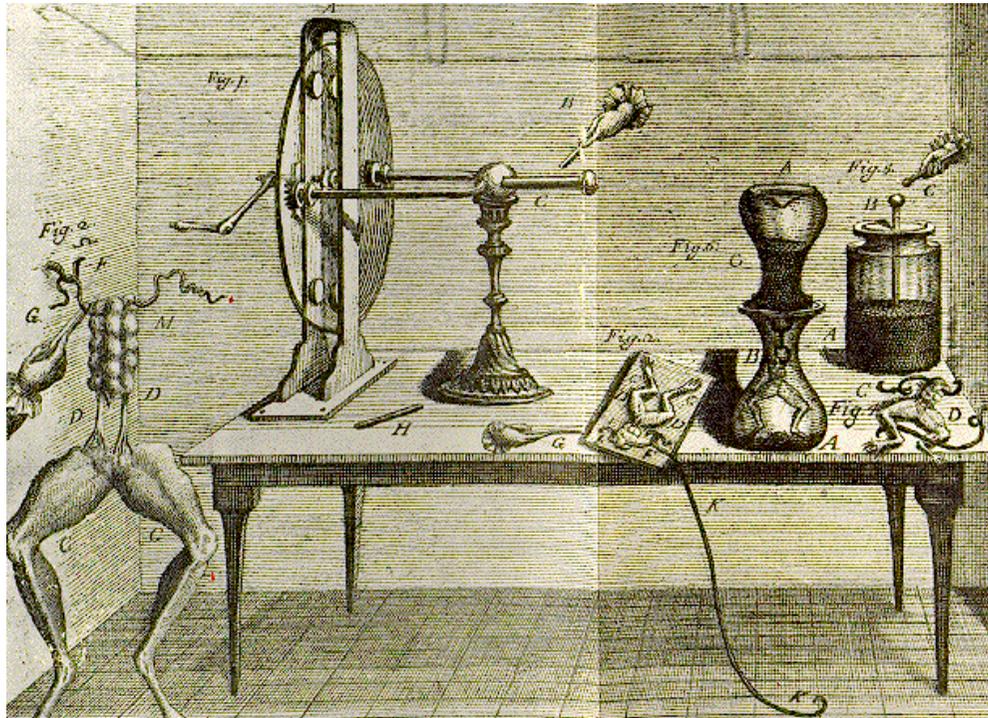
Ingenieurwissenschaften  
Wärmeflüsse etc

Materialwissenschaftler

## Geschichte:

Einzelne Kenntnisse, die als elektrochemische angesprochen werden müssen, besaßen schon die Völker des Altertums.

So war z. B. den alten Ägyptern bekannt, dass sich eiserne Gegenstände mit Kupfer überziehen, wenn man sie in Kupfersulfatlösung taucht



Luigi Galvani 1791

Tierische Elektrizität



Mary Shelley 1818

Frankenstein

## Geschichte:



Volta 1800

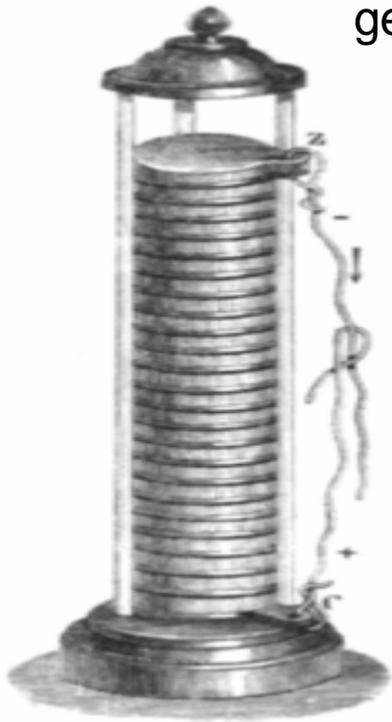
eine Reihe von hintereinander geschalteten galvanischen Zellen.

Batterie

Voltasche Säule

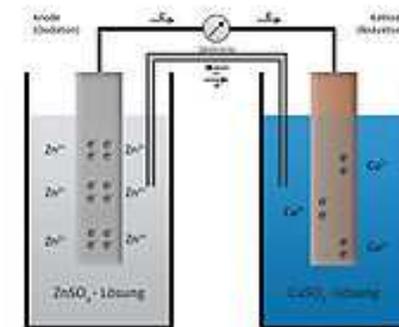


Vorläufer heutiger Batterien



1838

Daniell Element



## Geschichte

William Cruik-Shank (1745 bis 1800)  
elektrolysierte als erster die Lösungen von  
Schwermetallsalzen

Faraday 1834 Faradaysche Gesetze

1)  $Q = e N_a = F$  ( für 1 Mol) bzw.  $Q = n z F$  ( für n Mol)

2)  $Q = I t ; n \sim Q$

Grove Brennstoffzelle 1838

1870 schrieb [Jules Verne](#) über die Brennstoffzelle:

*„Das Wasser ist die Kohle der Zukunft. Die Energie von morgen ist Wasser, das durch elektrischen Strom zerlegt worden ist. Die so zerlegten Elemente des Wassers, Wasserstoff und Sauerstoff, werden auf unabsehbare Zeit hinaus die Energieversorgung der Erde sichern.“*

Thermodynamische Epoche bis etwas 1950 ( Nernst ..

Kinetik ab ca. 1950 ( Tafel, Butler- Volmer ...

# Farady'sche Gesetze: Quantifizierung



Michael Faraday  
1791 - 1867

Rate

$$\frac{dn}{dt} = \frac{i(t)}{z \cdot F}$$

1. Die abgeschiedene Stoffmenge ist proportional der durch den elektrischen Leiter transportierten Elektrizitätsmenge.

$$n \sim \int i dt$$

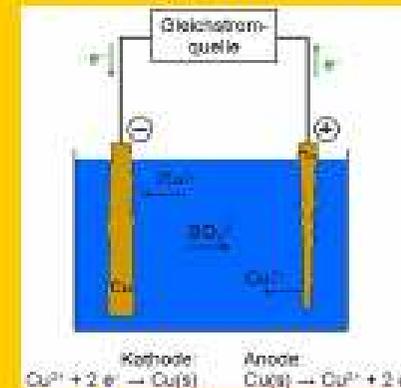
2. Die bei gleicher Elektrizitätsmenge abgeschiedenen Ladungen verhalten sich wie ihre chemischen Äquivalentmassen.

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{M_A / z_A}{M_B / z_B}$$

$$m = \frac{M}{z \cdot F} I \cdot t = \frac{M}{z \cdot F} q$$

$$F = 96\,485 \text{ C/mol} \\ = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol} \cdot 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

Avogadrozahl    ·    Elementarladung



Die Farady'sche Gesetze liefern eine Beziehung zwischen Ladung und Stoffmenge und zwischen Strom und Reaktionsgeschwindigkeit.

# Grundlegende Prinzipien abgeleitet aus den Faradayschen Gesetzen

Elektrischer Stromfluss und Elektrodenreaktionen

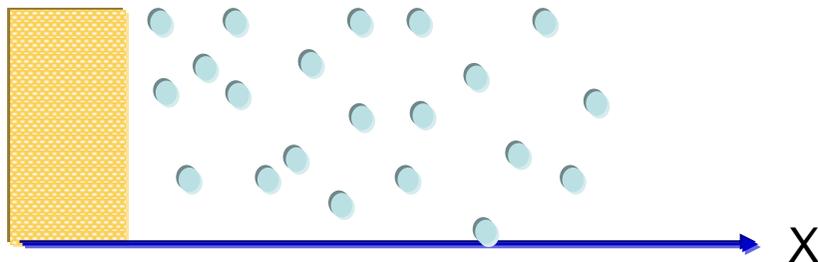
Strom ~ heterogenen Reaktionsrate 
$$I = A \frac{\Delta Q}{\Delta t} = A \frac{zF\Delta n}{\Delta t}$$

Q = Ladung; n : Stoffmenge; A:Fläche

$$\frac{\Delta n}{\Delta t} = v \text{ heterogene Reaktionsrate } \left[ \frac{\text{mol}}{\text{s} \times \text{cm}^2} \right]$$

$$v = k C (t, x = 0)$$

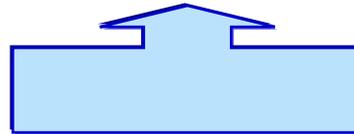
$$k [ \text{cm/s} ]$$



## Grundlegende Prinzipien

$$I = A \frac{\Delta Q}{\Delta t} = A \frac{zF \Delta n}{\Delta t}$$

**Schlussfolgerung:** die elektrochemische Reaktionsrate kann mit hoher Präzision gemessen werden Ohne signifikante Änderungen im Volumen



Bsp:  $I = 1 \mu\text{A}$

$\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}$

$$\frac{10^{-6} \text{ A} \times \text{mol}}{1 \times 2 \times 96485 \text{ cm}^2 \text{ A s}} = 5 \times 10^{-12} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{ s}}$$

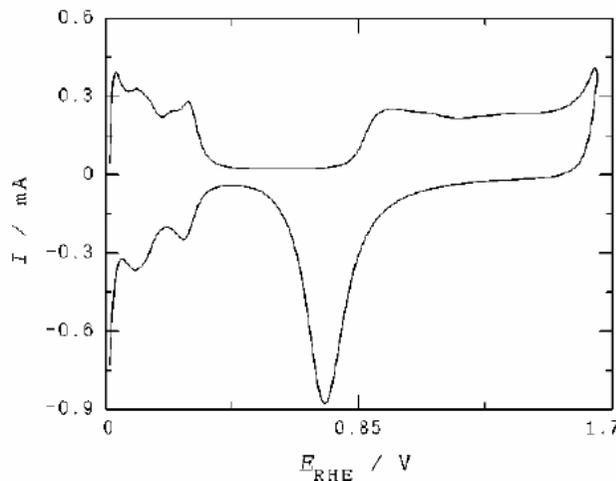
**Resultat:** Die meisten elektrochemischen Reaktionen werden untersucht unter „ quasi zero order“ Bedingungen

# Grundlegende Prinzipien

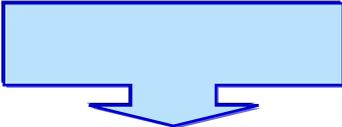
$$I = A \frac{\Delta Q}{\Delta t} = A \frac{zF\Delta n}{\Delta t}$$

Beispiel: Ladung, welche notwendig ist, um eine Monolage H<sub>2</sub> an Platin zu adsorbieren :

Fläche: 10<sup>15</sup> Pt atoms / cm<sup>2</sup>      $1.6 \times 10^{-19} \times 10^{15} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} \sim 0.16 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$



: Zyklisches Voltammogramm von Platin in 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dE/dt = 100 mV/s,  
N<sub>2</sub>-gespült



$I \sim 10 \mu\text{A} / \text{cm}^2$  für 16 s

$\sim \text{ca. } 1.4 \text{ ng} / \text{cm}^2$

## Grundlegende Prinzipien

$$I = A \frac{\Delta Q}{\Delta t} = A \frac{zF \Delta n}{\Delta t}$$

Sensitivitätsvorteil im elektrochemischen Experiment übertragen auf einen Platingprozess:

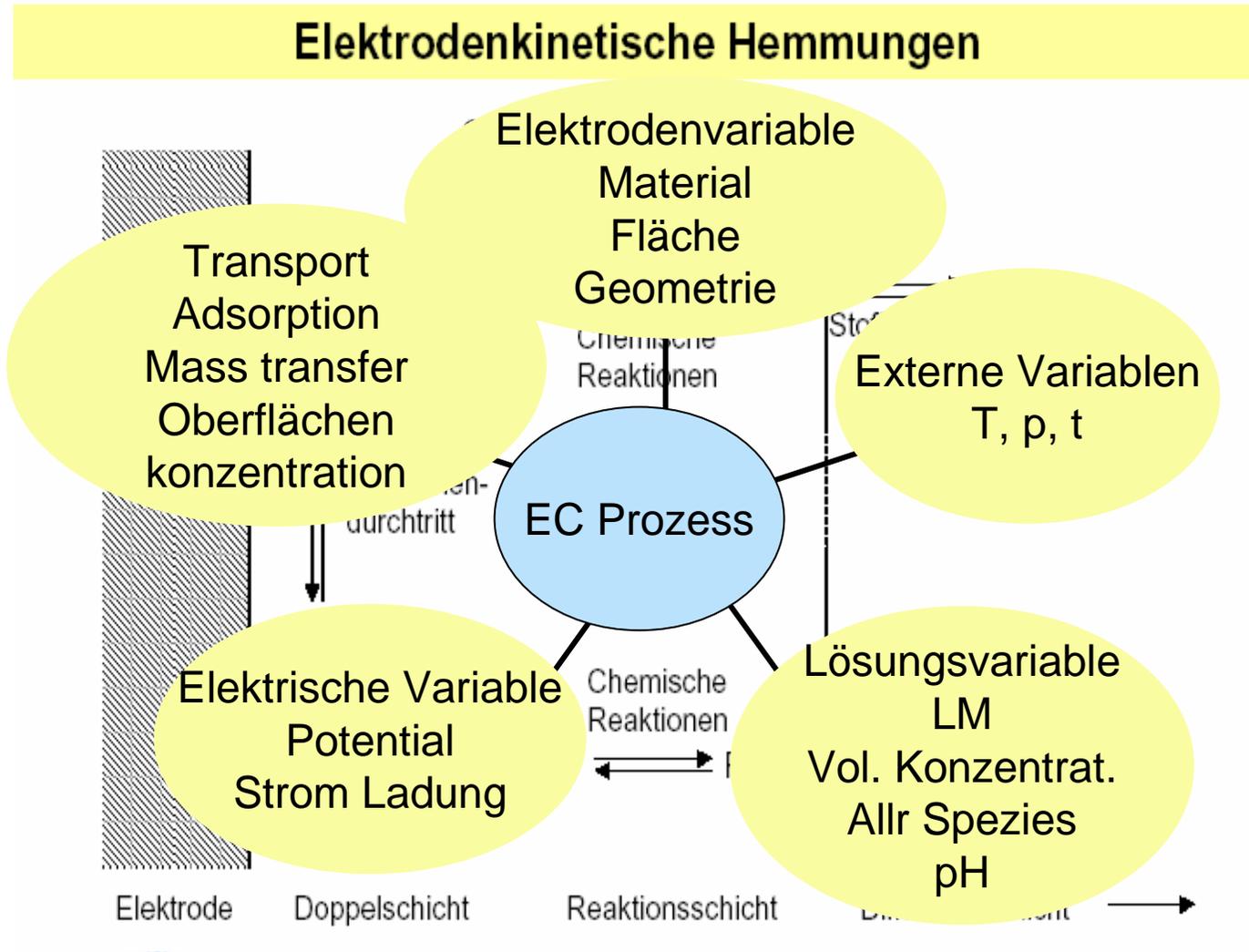
1 mol =  $6 \times 10^{23}$  Teilchen

$I \Delta t = 2 \times 96\,485 \text{ As mol}^{-1} \times 1 \text{ mol} = 192\,970 \text{ As}$  oder 53 Ah

**~ 0.07 cm Dicke auf 1 dm<sup>2</sup>**

Heterogene Kinetik der Durchtrittsreaktion(en) und der Stromfluss sind unmittelbar und eindeutig miteinander verknüpft!

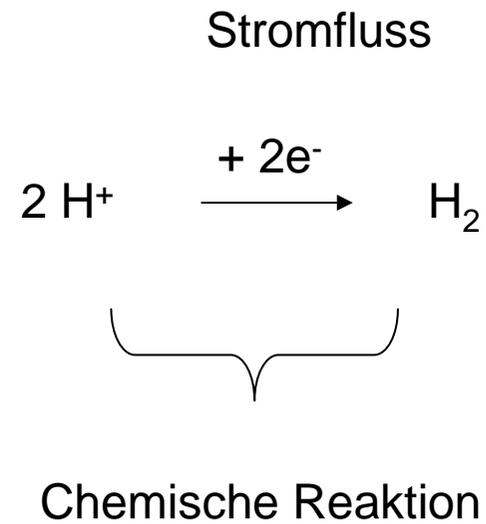
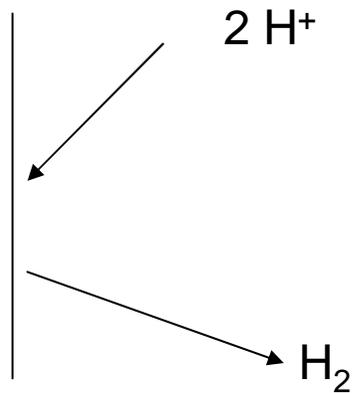
# Variablen / Faktoren in EC



Eine Grenzfläche / oder eine Elektrode

# Definitionen in der Elektrochemie

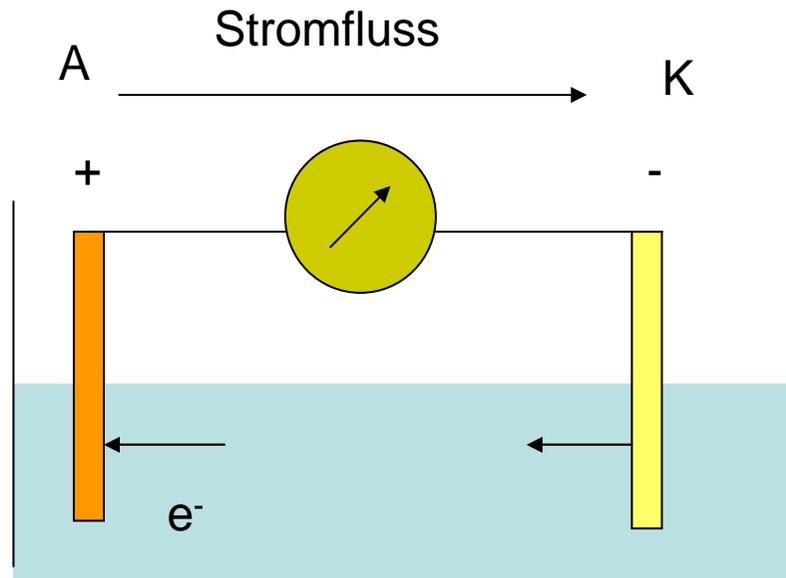
Beispiel : für ec Reaktionen:



Eine Grenzfläche / oder eine Elektrode

# Definitionen in der Elektrochemie

Das elektrochemische System besteht aus zwei **Elektroden**\*

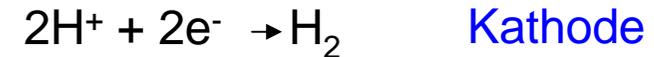


Eine Grenzfläche / oder eine Elektrode

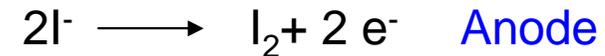
Bruttoreaktion



Reduktion:



Oxidation



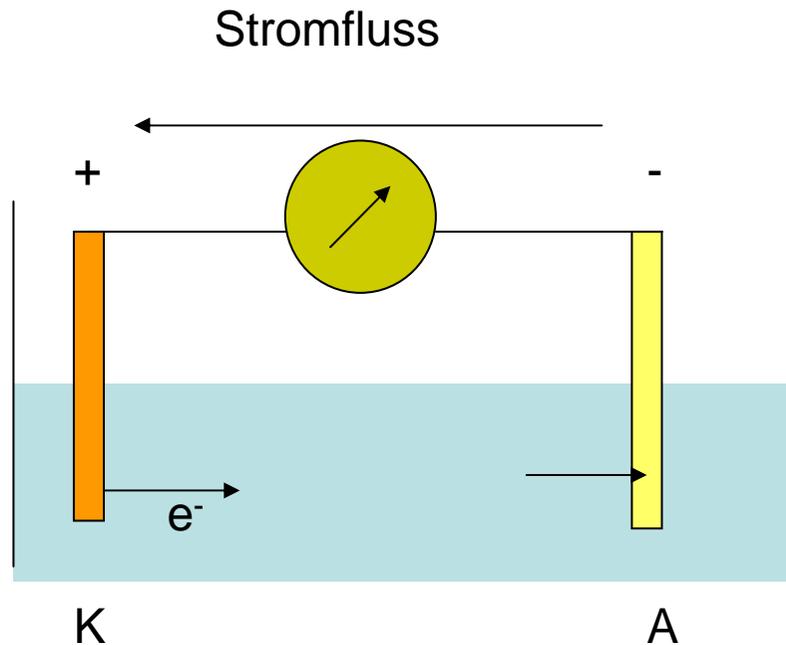
Prozess initiiert durch  
Energiezufuhr

**Elektrolyse = Zwang**

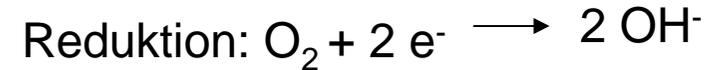
\* Ausnahme: Korrosion

# Definitionen in der Elektrochemie

Das elektrochemische System besteht aus zwei Elektroden\*



Batterie / Brennstoffzelle

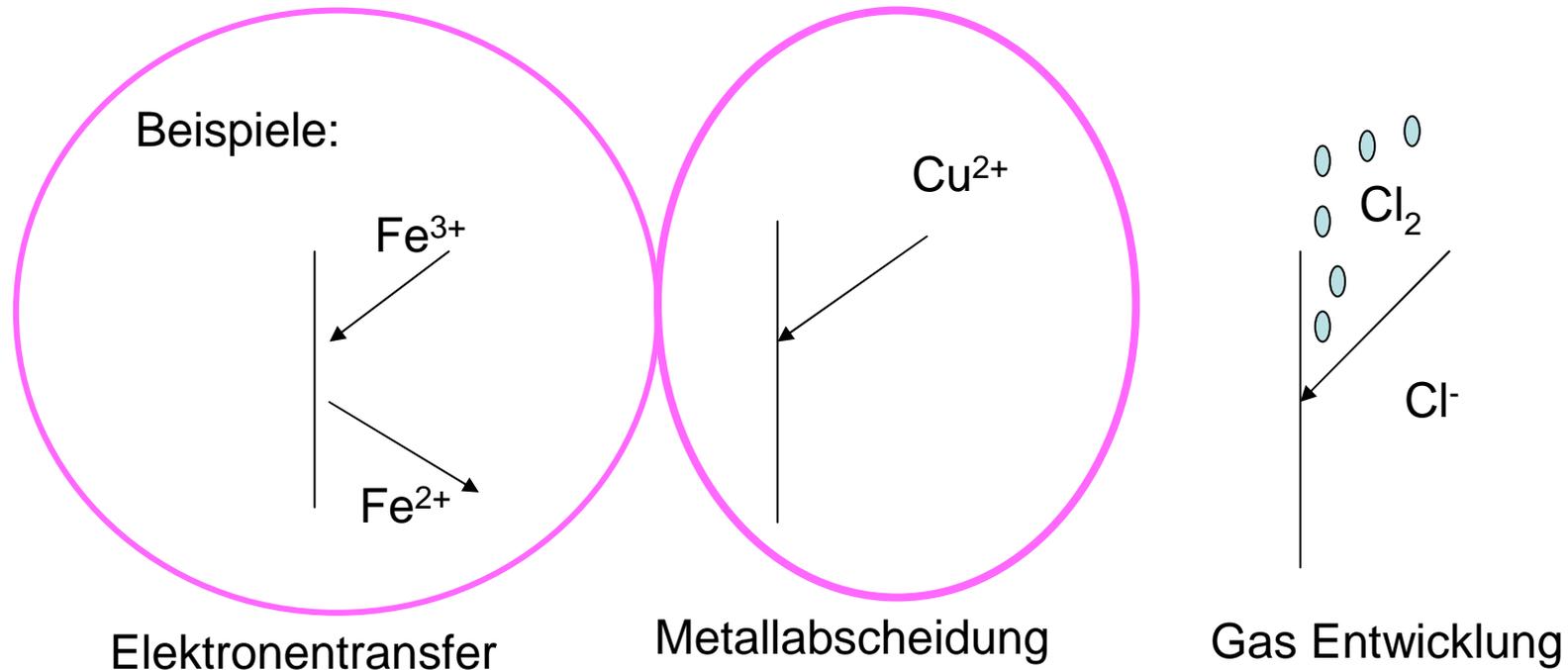


Freiwilliger Prozess

Eine Grenzfläche / oder eine Elektrode

\* Ausnahme: Korrosion

# Beispiele für elektrochemische Reaktionen



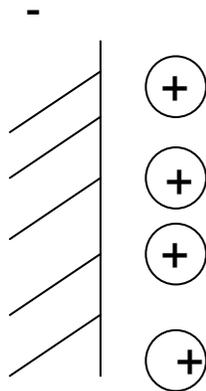
- Adsorption von Zwischenprodukten
- Phasenbildung

Denkaufgabe:      ? Die Kationen wandern zur Kathode?  
                         ? Die Anionen wandern zur Anode?

# Die Grenzfläche- der Ort der ec Reaktion

Die Phasengrenze unterscheidet sich von den Merkmalen im Inneren einer Phase

- Verteilung von Ladungsträgern an der Grenzfläche ist inhomogen



Beide Seiten der Grenzfläche sind elektrisch geladen:

- durch Adsorption
- nicht abgesättigte Bindungen....

Grenzfläche ist ca. 5 – 20 Å dick

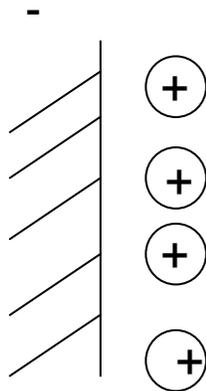
( wobei die Metallgrenzschicht ca. 1 Å beträgt)

Beschreibung der Grenzfläche als Doppelschicht !!

# Elektrizitätslehre Grundbegriffe

Die Phasengrenze unterscheidet sich von den Merkmalen im Inneren einer Phase

- Verteilung von Ladungsträgern ist an der Grenzfläche inhomogen



Ladungstrennung ist die Speicherung von Energie:  
Modell eines Kondensators

Elektrische Feldstärke:  $E = F / q$  ( Vektorgröße)

Potential: potentielle Energie pro Ladung  
Arbeit, welche notwendig ist, um eine Ladungseinheit  
aus dem Unendlichen zum Punkt xyz zu bringen

Spannung  $U$ : Potentialdifferenz

$$U = E_{\text{pot}} / q$$

$U q$  = Arbeit, welche in einem elektrischen Feld gespeichert  
ist

Bsp:  $1 \text{ V} / 10 \text{ nm} = 10^8 \text{ V/m}$

$$E = U / d = \text{grad } U, \text{ d.h. der Gradient des Potentials}$$

**Fahrplan :** I **Elektrolyte:** Solvation, elektrische Leitfähigkeit, starke und schwache Elektrolyte, Ionenstärke, Debye Hückeltheorie, Migration, Diffusion, Festelektrolyte



II **Thermodynamik:** Austrittsarbeit und Fermienergie der Elektronen Galvani- und Oberflächenpotential, elektrochemisches Potential und Nernstgleichung, chemisches und elektrochemisches Gleichgewicht Offene und geschlossene Zellen, Batterie versus Elektrolyse

III **Elektrochemische Doppelschicht:** Modelle nach Helmholtz, Gouy- Chapman, Stern; Nullladungspotential, Adsorption

IV **Elektrodenkinetik:** Überspannung, Butler- Volmer Gleichung, Frumkinkorrekturen, Migration und Diffusion, Metallabscheidung Elektrokatalyse, Batterien, Wirkungsgrad,

V **Messmethoden:** zyklische Voltammetrie, Sprungmethoden, Rotierende Elektroden, Potentiometrie, Conductometrie

VI **Korrosion und stromlose Abscheidung:** Prinzipien, Anwendungen Korrosionsschutz