

Ausgewählte Anwendungen der Elektrochemie

1. Korrosion
2. Passivierung
3. Nervenleitungsmodell
4. Halbleiterelektroden
5. Photoelektrochemische Solarzellen

<http://userpage.fu-berlin.de/~lap/lpPCIII.htm>

1. **Elektrochemie der Korrosion**

Korrosion: Auflösung und/oder fortschreitende Oxidation von Metallen und Legierungen (genauer: Metallkorrosion)

Jährlich großer volkswirtschaftlicher Schaden:

- Zerstörung von Maschinen, Geräten, Bauwerken
- Kosten für Reparatur und Prävention
- Verschmutzung der Umwelt

Jede Metallkorrosion ist ein elektrochemischer Prozess!

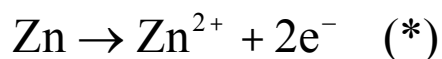
?

Auch bei der (stromlosen) Auflösung von Metallen in Säuren?

Ableitung des Grundprinzips der Korrosion

Beispiel: Auflösung von Zink in verdünnter Salzsäure

1. Startphase: Zink geht in Lösung (wird oxidiert)



2. Im Metall entsteht ein Elektronenüberschuss → Ausbildung einer Doppelschicht mit einem wachsenden negativen Potential.

-
3. Je negativer das Potential, desto mehr wird die Reaktion (*) verlangsamt, bis sie schließlich bei Erreichen des GG-Potentials von Zn/Zn^{2+} zum Erliegen kommen würde (elektrochemisches Gleichgewicht).
4. **Aber:** In der Lösung befinden sich immer andere Stoffe, welche sich bei diesem negativen Potential leicht reduzieren lassen (also Oxidationsmittel):
- $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2$ Protonen: *Säurekorrosion*
 - $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$ Sauerstoff: *Sauerstoffkorrosion*
5. **Resultat:** Das Gleichgewicht wird gestört, die überschüssigen Elektronen werden verbraucht, das negative Potential abgebaut!

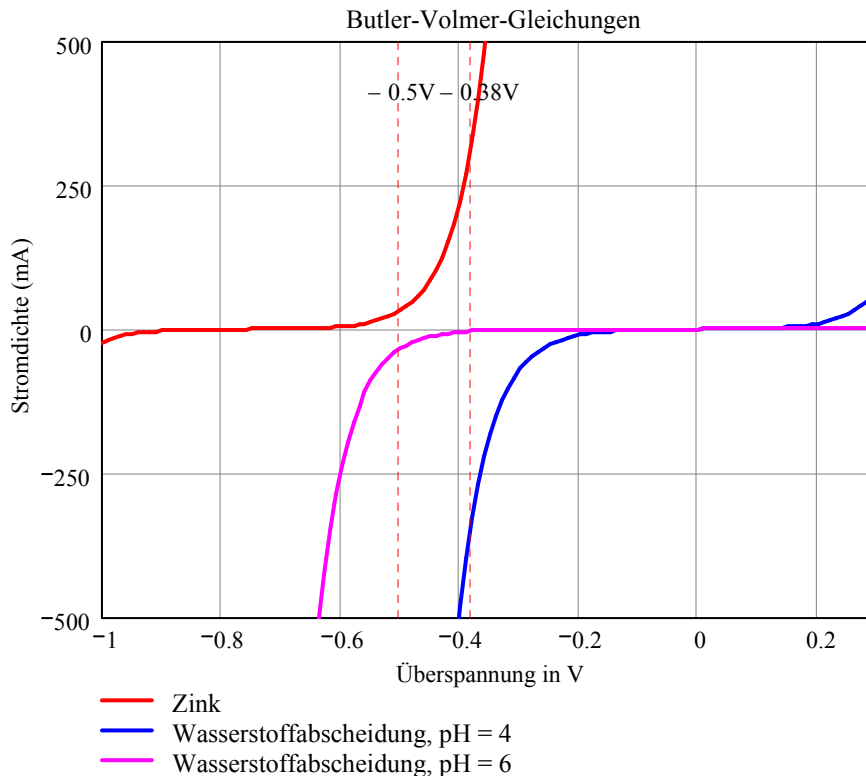
Schlussfolgerungen:

- Solange sich diese Oxidationsmittel (hier die Protonen bei einer sauerstofffreien Lösung) in Lösung befinden löst sich das Zink weiter auf!
- geschwindigkeitsbestimmend ist nicht die Reaktion (*), sondern (hier) die Wasserstoffentwicklung!

Welches Potential stellt sich an der Grenzfläche

Metall/Lösung ein?

Butler-Volmer-Gleichung gilt für beide Prozesse getrennt:



pH = 4: $E_m = -0.38 \text{ V}$ und $i_{\text{corr}} = 326.0 \text{ mA/Flächeneinheit}$

pH = 6: $E_m = -0.50 \text{ V}$ und $i_{\text{corr}} = 32.6 \text{ mA/Flächeneinheit}$

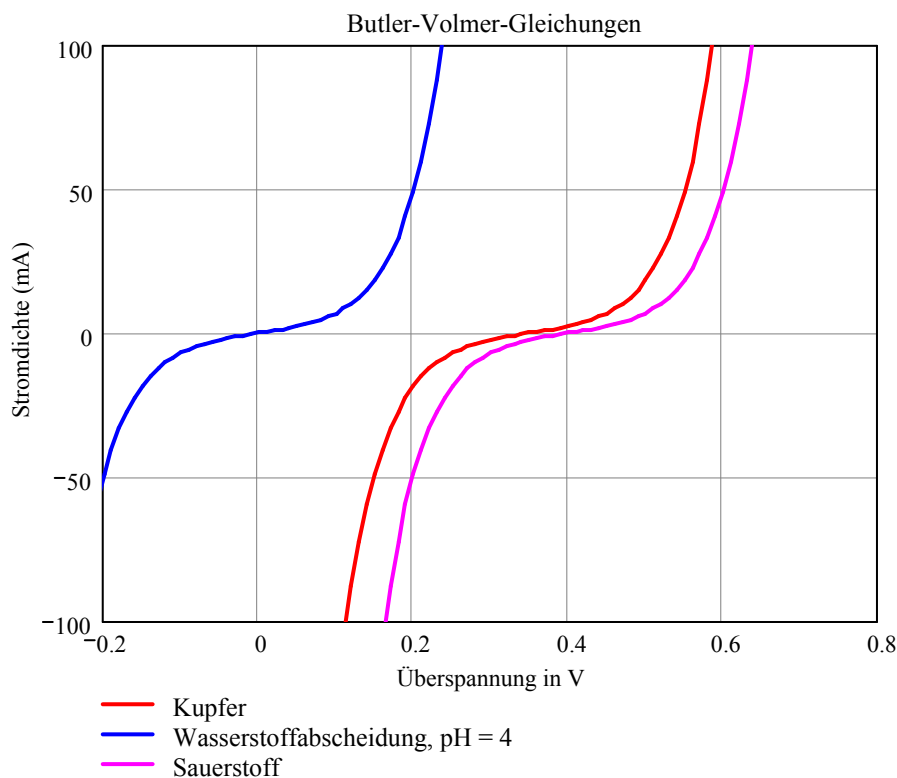
Beide Prozesse laufen gleichzeitig an allen Oberflächenstellen ab: *Korrosion an homogenen Oberflächen.*

Es stellt sich ein *Mischpotential* E_m ein (das Korrosionspotential), welches zwischen den Gleichgewichtspotentialen beider Prozesse liegt. Die *Korrosionsstromdichte* i_{corr} ist ein Maß für die Geschwindigkeit des Korrosionsprozesses.

Nachtrag: edlere Metalle (positiv gegenüber NHE, z.B. Cu/Cu^{2+} : +0.35 V) lassen sich nicht in verdünnter Salzsäure lösen!

Hier ist ein stärkeres Oxidationsmittel (dessen Standardpotential positiv gegenüber dem Edelmetall liegt) nötig:

z.B.: Sauerstoff in Lösung, konzentrierte Salpetersäure, Schwefelsäure/Wasserstoffperoxid



In realen Systemen ist häufig die Flüssigkeit leicht sauer und fast immer mit gelöstem Sauerstoff angereichert: beste Bedingungen für die Korrosion!

Beispiel: 1 mA/cm^2 entspricht 11 mm Eisen im Jahr!

Korrosion an inhomogenen Oberflächen

Ursachen der Inhomogenität:

- Polykristalline Metalle: unterschiedliche Kristallflächen
- Inhomogen kristallisierte Legierungen
- Verunreinigungen, z.B. C-Einschlüsse
- Mechanische Verbindung verschiedener Metalle
- Überzüge aus anderen Metallen
- Oxidbildungen

Prinzip der heterogenen Korrosionsprozesse:

Zwei verschiedene Metalle in Kontakt (in einer Lösung) bilden ein lokales und kurzgeschlossenes galvanisches Element (*Lokalelement*). Der Kurzschlussstrom ist dann gleich dem Korrosionsstrom.

Ausnutzung dieser Prozesse für den **Korrosionsschutz**:

Kathodischer Schutz:

- Ein unedleres Metall wird mit dem zu schützenden leitfähig verbunden („Opferanode“): z.B. Zink oder Magnesiumelemente, welche leitfähig mit Stahl verbunden sind: Schiffe, Ölplattformen
- Anlegen einer negativen Spannung an das zu schützende Teil.

Anodischer Schutz:

Das Metall wird eine Zeit lang gezielt positiv polarisiert oder mit Oxidationsmitteln behandelt, damit sich eine schützende oxidische Deckschicht bildet (Eloxieren beim Aluminium, spontane Passivierung beim Edelstahl).