

# Glossar

In diesem Glossar, das keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt, werden einige Grundbegriffe der Elektrochemie erläutert. [In Klammern sind die englischen Begriffe angegeben.]

*Autor: Klaus-Michael Mangold*

## Anode [anode]

Als Anode bezeichnet man die *Elektrode*, an der die Oxidations-Reaktion abläuft. Die Anode nimmt Elektronen von einem Elektronen-Donor (Ion oder Molekül) auf, der dabei oxidiert wird. Folglich ist die Anode der positive Pol in einer *elektrochemischen Zelle*. In der Lösung wandern die negativ geladenen Anionen im elektrischen Feld zur Anode. In Abb. 1A ist die Zink-Elektrode und in Abb. 1B. die Kupfer-Elektrode die Anode.

## Arbeitselektrode, Messelektrode [working electrode]

Bei elektrochemischen Untersuchungen oder Synthesen ist meist nur eine *Elektrodenreaktion* von Interesse. Die *Elektrode*, an der diese Reaktion abläuft, wird als Arbeits- oder Messelektrode bezeichnet. Handelt es sich dabei um eine Reduktionsreaktion, so ist die *Kathode* die Arbeitselektrode. Bei einer Oxidationsreaktion ist die *Anode* die Arbeitselektrode. Soll beispielsweise die Kupferauflösung mit der in Abb. 1B gezeigten *elektrochemischen Zelle* untersucht werden, dann ist die Kupfer-Elektrode die *Arbeitselektrode* und *Anode*, während die Zink-Elektrode die *Gegenelektrode* und *Kathode* ist.

## Drei-Elektroden-Anordnung [three-electrode cell]

Um einen Strom durch eine *elektrochemische Zelle* fließen zu lassen, benötigt man mindestens zwei *Elektroden* (*Arbeits-* und *Gegenelektrode*, bzw. *Anode* und *Kathode*). Mit dieser Zwei-Elektroden-Anordnung kann zwar der Strom und die *Zellspannung* gemessen oder eingestellt werden, nicht jedoch das *Elektrodenpotential* an der *Arbeitselektrode* (siehe auch: *Zellspannung* und *Ohmscher Spannungsabfall*). Die Messung dieses Potentials ist wichtig, weil es die *Elektrodenreaktion* bestimmt. Für die Messung des *Elektrodenpotentials* der *Arbeitselektrode* ist deshalb eine dritte Elektrode, die stromlos betriebene *Referenzelektrode*, erforderlich.

## Elektrochemie [electrochemistry]

Die Elektrochemie befasst sich sowohl mit den physikalisch-chemischen Phänomenen an der Phasengrenze zwischen einer *Elektrode* und dem umgebenden *Elektrolyten*, als auch mit den Eigenschaften von *Elektrolyten*. Die Elektrochemie, deren Geschichte sich bis in die Antike zurückverfolgen lässt, ist der Physikalischen Chemie zuzuordnen.

Elektrochemische Methoden eignen sich nicht nur für Grundlagenuntersuchungen, sondern finden auch in vielen technischen Prozessen zur Stoff- und Energieumwandlung Anwendung (Technische Elektrochemie, Elektrochemische Verfahrenstechnik).

### Elektrochemische Reaktion [electrochemical reaction]

Elektrochemische Reaktionen sind Reaktionen, bei denen Elektronen übertragen werden (Redox-Reaktionen). Dabei werden die Elektronen nicht direkt von einem Elektronen-Donor auf einen Elektronen-Akzeptor übertragen, sondern vom Elektronen-Donor auf eine *Elektrode* übertragen und von einer räumlich getrennten, zweiten *Elektrode* an den Elektronen-Akzeptor abgegeben. Die beiden *Elektroden* sind über einen äußeren Stromkreis miteinander verbunden. Dadurch werden die Redox-Reaktionen sowohl messbar, als auch steuerbar.

### Elektrochemische Zelle, Halbzelle [electrochemical cell, half-cell]

Eine elektrochemische Zelle – in der Technischen Elektrochemie spricht man von einem elektrochemischen Reaktor - besteht aus mindestens zwei *Elektroden* (*Anode* und *Kathode*), einem *Elektrolyten*, in den sie eintauchen (ungeteilte Zelle), und einem Gehäuse.

Soll die Lösung im Anodenraum nicht mit der im Kathodenraum durchmischt werden, so trennt man Kathoden- und Anodenraum durch einen Separator (geteilte Zelle; Abb. 1). Zur Trennung können Ionenaustauschermembranen oder poröse Separatoren (mechanische Diaphragmen z. B. aus Polytetrafluorethen oder Keramik) verwendet werden. Der Ionen-Strom zwischen den *Elektroden* wird dadurch nicht unterbrochen. Geteilte Zellen verhindern, dass Produkte, die an der einen *Elektrode* gebildet wurden, anschließend an der anderen *Elektrode* wieder umgesetzt werden und ermöglichen die Verwendung unterschiedlicher Lösungen im Anoden- und Kathodenraum.

Als Halbzelle bezeichnet man eine *Elektrode* und die Lösung, in die sie eintaucht (z. B. Kupfer-Elektrode in  $\text{CuSO}_4$ -Lösung in Abb. 1). Die Kombination zweier Halbzellen ergibt eine elektrochemische Zelle (z. B. Kupfer-Elektrode in  $\text{CuSO}_4$ -Lösung kombiniert mit einer Zink-Elektrode in  $\text{ZnSO}_4$ -Lösung in Abb. 1). Die elektrochemische Zelle kann entweder ein *galvanisches Element* (Abb. 1A) oder eine *Elektrolyse-Zelle* (Abb. 1B) sein kann.

### Elektrode [electrode]

Die Elektrode ist ein Elektronen leitender Werkstoff (z. B. Metall, Kohlenstoff, Halbleiter), der in fester oder flüssiger Form (z. B. Quecksilber) mit einem *Elektrolyten* in Kontakt gebracht wird. An der Phasengrenze *Elektrode/Elektrolyt* laufen die elektrochemischen Reaktionen ab.

### Elektrodenpotential [electrode potential]

Das elektrische Potential, das sich an der Phasengrenze zwischen einer *Elektrode* und dem umgebenden *Elektrolyten* ausbildet, wird als Elektrodenpotential bezeichnet. Das Elektrodenpotential einer einzelnen *Elektrode* lässt sich elektrochemisch nicht bestimmen, da zur Potentialmessung eine zweite *Elektrode*

benötigt wird, an der sich ebenfalls ein Elektrodenpotential ausbildet. Die gemessene Spannung ist folglich die Differenz dieser beiden Elektrodenpotentiale. Elektrodenpotentiale werden in der Regel gegen eine *Referenzelektrode* gemessen. Bei stromloser Messung entspricht das Elektrodenpotential dem *Gleichgewichtspotential*. Das Elektrodenpotential einer Strom durchflossenen Elektrode wird zusätzlich von *Überspannungen* bestimmt.

### Elektrodenreaktion [electrode reaction]

Die an einer *Elektrode* ablaufende *elektrochemische Reaktion* (siehe auch: *Zellreaktion*).

### Elektrolyse [electrolysis]

Als Elektrolyse bezeichnet man die chemische Reaktion von Substanzen an den *Elektroden* unter Stromzufuhr. Dabei kommt es zur Umwandlung elektrischer in chemische Energie. Im Gegensatz zum *galvanischen Element*, wird bei der Elektrolyse die Reaktion durch Anlegen einer entsprechenden Spannung an die *Elektroden* erzwungen. Abb. 1B zeigt eine Elektrolyse.

### Elektrolyt [(supporting) electrolyte]

Als Elektrolyt bezeichnet man eine Verbindung, die im gelösten, flüssigen oder festen Zustand zu Ionen dissoziiert. Die beweglichen Ionen übernehmen in der *elektrochemischen Zelle* den Ladungstransport zwischen den *Elektroden* (Ionenleiter). Beispiele für Elektrolyte sind Säuren, Laugen, gelöste Salze (Elektrolytlösungen), ionische Flüssigkeiten (Ionic Liquids), Ionen leitende Schmelzen, Ionenaustauscher-Membranen (Solid-Polymer-Electrolyte) und Ionen leitende Keramiken.

### Faradaysche Gesetze [Faraday's laws]

Die Faradayschen Gesetze beschreiben den Zusammenhang zwischen der bei einer *Elektrolyse* verbrauchten Ladung und der produzierten Stoffmenge.

1. Faradaysches Gesetz: Die Masse der elektrolytisch erzeugten Produkte ist proportional zur aufgewendeten Ladung.

2. Faradaysches Gesetz: Führt man die Elektrolysen von zwei verschiedenen Ausgangsstoffen mit gleicher Ladung durch, so verhalten sich die Massen der gebildeten Produkte wie deren molare Massen dividiert durch die Zahl der jeweils übertragenen Elektronen.

Diese Gesetze können in der folgenden Gleichung zusammengefasst werden:

$$Q = \Phi \frac{m}{M} z F$$

Mit:

Q Ladung (As) (entspricht dem über die Zeit integrierten Strom);

$\Phi$  Stromausbeute (dimensionslose Zahl zwischen 0 und 1, die den Anteil des Gesamtstroms angibt, der für die betrachtete Reaktion verbraucht wurde. Der verbleibende Strom wird für Nebenreaktionen verbraucht);

m Masse des Produktes;  
M molare Masse des Produktes;  
z Zahl der übertragenen Elektronen;  
F Faraday-Konstante (96485 As/mol) (entspricht der Ladung von 1 mol Elektronen).

#### Faradayscher Strom [faradaic current]

Wird zwischen zwei *Elektroden* eine Spannung angelegt, so fließt ein Strom. Dieser Strom kann zwei Ursachen haben. Zum einen kann es sich um den Austausch von Elektronen zwischen der *Elektrode* und Substanzen in der Lösung handeln, d. h. es kommt zum Ladungsdurchtritt zwischen Elektrode und Lösung. In diesem Fall spricht man von einem Faradayschen Strom. Die andere Ursache ist die Aufladung der elektrolytischen Doppelschicht (*kapazitiver Strom*).

#### Galvanisches Element [galvanic cell]

Als galvanisches Element bezeichnet man eine *elektrochemische Zelle* an deren *Elektroden* die *chemischen Reaktionen* freiwillig ablaufen. Dabei kommt es zur Umwandlung chemischer in elektrische Energie. Beispiele hierfür sind Batterien und Brennstoffzellen. Im Gegensatz zur *Elektrolyse* läuft die Reaktion ohne Anlegen einer äußeren Spannung ab. Abb. 1A zeigt ein galvanisches Element.

#### Galvanostatische Arbeitsweise [galvanostatic polarization]

Bei der galvanostatischen Arbeitsweise wird ein konstanter Strom an die *elektrochemische Zelle* angelegt. In den meisten Fällen wird gleichzeitig das *Elektrodenpotential* der *Arbeitselektrode* bezüglich einer *Referenzelektrode* gemessen.

#### Gegenelektrode [counter electrode, auxiliary electrode]

Die Gegen- oder Hilfselektrode und die *Arbeitselektrode* sind die stromführenden Elektroden in der *elektrochemischen Zelle*. Ist die *Arbeitselektrode* als *Anode* gepolt, so ist die *Gegenelektrode* die *Kathode* und umgekehrt.

Bei analytischen Messungen ist die *Elektrodenreaktion* an der Gegenelektrode meist von geringem Interesse. In technischen *Elektrolysen* ist sie jedoch ein Kostenfaktor. Bisher ist es nur in wenigen Fällen gelungen, an der *Arbeitselektrode* und an der Gegenelektrode Produkte mit Wertschöpfung zu erzeugen.

#### Gleichgewichtspotential [equilibrium potential]

Befindet sich eine *elektrochemische Reaktion* im thermodynamischen Gleichgewicht, so bezeichnet man das stromlos gegen eine *Referenzelektrode* gemessene *Elektrodenpotential* als Gleichgewichtspotential. Das Gleichgewichtspotential hängt u. a. von den Konzentrationen der an der Reaktion beteiligten Moleküle oder Ionen sowie von der Temperatur ab.

### Kapazitiver Strom [capacitive current, charging current]

An der Phasengrenze *Elektrode*/Lösung bildet sich eine elektrolytische Doppelschicht aus. Ist die *Elektrode* beispielsweise negativ geladen (*Kathode*), so werden sich in der Lösung vor der *Elektrode* vorwiegend die positiv geladenen Kationen anreichern. Die elektrolytische Doppelschicht (negativ geladene *Elektrode*/positiv geladene Randschicht der Lösung) ist mit einem Kondensator vergleichbar. Wird das Potential der Elektrode verändert, fließt wie beim der Aufladung eines Kondensators ein kapazitiver Strom. Im Gegensatz zum *Faradayschen Strom* kommt es beim kapazitiven Strom zu keinem Ladungsdurchtritt *Elektrode*/Lösung.

### Kathode [cathode]

Als Kathode bezeichnet man die *Elektrode*, an der die Reduktions-Reaktion abläuft. Die Kathode gibt Elektronen an einen Elektronen-Akzeptor (Ion oder Molekül), der dabei reduziert wird, ab. Folglich ist die Kathode der negative Pol in einer *elektrochemischen Zelle*. In der Lösung wandern die positiv geladenen Kationen im elektrischen Feld zur Kathode. In Abb. 1A ist die Kupfer-Elektrode und in Abb. 1B die Zink-Elektrode die Kathode.

### Normal-Wasserstoff-Elektrode [normal hydrogen electrode NHE, standard hydrogen electrode SHE]

Die Normal-Wasserstoff-Elektrode besteht aus einem platinieren Platinblech, das bei der Normaltemperatur von 298 K in eine Säure eintaucht (Protonenaktivität von 1 mol/l) und von Wasserstoff mit 101325 Pa Druck umspült wird. Das *Standardpotential* der Normal-Wasserstoff-Elektrode wird definitionsgemäß gleich 0 V gesetzt und dient als Bezugspunkt für die elektrochemische Potentialskala. Der Zusatz „vs. NHE“ oder „vs. SHE“ kennzeichnet *Elektrodenpotentiale*, die bezüglich der Normal-Wasserstoff-Elektrode angegeben sind (siehe auch: *Spannungsreihe*).

### Ohmscher Spannungsabfall [IR-drop, uncompensated resistance]

In der Strom durchflossenen *elektrochemischen Zelle* verhält sich der *Elektrolyt* wie ein Widerstand, der dem Ohmschen Gesetz gehorcht (d. h. lineare Abhängigkeit von Strom und Spannung). Folglich fällt auf der Strecke zwischen der stromführenden *Arbeits-* und *Gegenelektrode* eine Spannung ab. Die *Referenzelektrode* ist zwischen *Arbeits-* und *Gegenelektrode* positioniert. Das hat zur Folge, dass auch auf der kurzen Distanz zwischen der *Arbeits-* und der *Referenzelektrode* eine entsprechende Spannung abfällt. Diese Spannung verfälscht die Messung des *Elektrodenpotentials* der *Arbeitselektrode* um den Betrag  $IR$  ( $I$  Strom,  $R$  Elektrolyt-Widerstand der Strecke *Arbeitselektrode-Referenzelektrode*) und wird Ohmscher Spannungsabfall oder IR-Abfall genannt. Auch Deckschichten auf der Arbeitselektrode tragen zum IR-Abfall bei, der durch geeignete messtechnische Maßnahmen weitgehend minimiert werden kann.

### Polarisation [polarization]

Fließt ein *Faradayscher Strom*, so weicht das *Elektrodenpotential* von *Ruhepotential* ab. Diese Abweichung bezeichnet man als Polarisation der *Elektrode*.

### Potentiostat [potentiostat]

Ein Potentiostat ist ein Messgerät, mit dem das *Elektrodenpotential* der *Arbeitselektrode* auf einen konstanten Wert bezüglich einer *Referenzelektrode* eingestellt werden kann. Dazu vergleicht eine Regelschaltung die gemessene Spannung zwischen Arbeits- und Referenzelektrode (Ist-Spannung) mit einer vorgegebenen Soll-Spannung. Stimmen die Werte nicht überein, regelt das System durch Änderung des Stromes, der durch die Zelle fließt, entsprechend nach. Soll das *Elektrodenpotential* zeitlich variiert werden, so werden die jeweiligen Soll-Spannungen durch einen Funktionsgenerator vorgegeben. Parallel zur Potentialregelung misst der Potentiostat den Strom, der durch die *elektrochemische Zelle* fließt.

Ein Messgerät, mit dem ein konstanter Strom eingestellt werden kann, nennt man Galvanostat. Moderne Potentiostaten vereinen beide Funktionen.

### Potentiostatische Arbeitsweise [potentiostatic polarization]

Bei der potentiostatischen Arbeitsweise wird ein konstantes Potential an die *Arbeitselektrode* (oder an die *elektrochemische Zelle*) angelegt und der sich einstellende Strom gemessen.

### Referenzelektrode [reference electrode]

Die Referenz- oder Bezugselektrode wird zur Messung des *Elektrodenpotentials* der *Arbeitselektrode* eingesetzt. Die Potentialmessung erfolgt hochohmig und daher nahezu stromlos. Dadurch werden *Überspannungen* an der Referenzelektrode vermieden. Um den *Ohmschen Spannungsabfall* gering zu halten, wird die Referenzelektrode möglichst dicht vor der *Arbeitselektrode* positioniert. Als Referenzelektrode kann die *Normal-Wasserstoff-Elektrode* verwendet werden. Meist werden jedoch *Elektroden* zweiter Art eingesetzt, die sich durch einen einfachen Aufbau und ein sich schnell einstellendes, zeitlich konstantes und gut reproduzierbares *Gleichgewichtspotential* auszeichnen. Bei *Elektroden* zweiter Art bilden die Kationen des Elektroden-Metalls mit Anionen des Elektrolyten eine schwerlösliche Verbindung. Ein Beispiel hierfür ist die Silber-Silberchlorid-Elektrode, die aus einem mit Silberchlorid überzogenen Silberdraht, der in eine Kaliumchlorid-Lösung eintaucht, besteht.

### Ruhepotential [open circuit potential]

Das Ruhepotential ist das *Elektrodenpotential* einer *Elektrode* durch die kein Strom fließt, d. h. der äußere Stromkreis ist unterbrochen (open circuit). In der Korrosionsforschung spricht man auch vom „freien Korrosionspotential“.

### Spannungsreihe [electrochemical series]

Die Spannungsreihe ist eine nach steigenden *Standardpotentialen* geordnete Reihe von *Elektrodenreaktionen*. Substanzen mit höherem (positiverem) *Standardpotential* sind in der Lage, Substanzen mit niedrigerem (negativerem) *Standardpotential* zu oxidieren. Für das *galvanische Element* in Abb. 1A gilt: das *Standardpotential* von Cu/Cu<sup>2+</sup> beträgt +0,34 V vs. NHE und von Zn/Zn<sup>2+</sup> -0,76 V vs. NHE. Folglich werden (unter Standardbedingungen) Kupfer-Ionen reduziert und Zink oxidiert.

### Standardpotential, Normalpotential [standard potential, normal potential]

Das Standardpotential ist das *Gleichgewichtspotential* einer *Elektrodenreaktion* bezogen auf die *Normal-Wasserstoff-Elektrode*, das sich unter definierten Bedingungen (Standardzustand, Normalbedingungen) einstellt. Der Standardzustand beschreibt ein System bei einem Standarddruck von 101325 Pa und den Aktivitäten von jeweils 1 mol/l für alle Substanzen. Normalbedingungen liegen vor, wenn zusätzlich die Normaltemperatur von 298 K eingestellt wird. Die Begriffe Standardpotential und Normalpotential werden jedoch häufig synonym verwendet.

### Stromdichte [current density]

Die Stromdichte ist der Quotient aus Strom und Oberfläche der *Elektrode* (in A/m<sup>2</sup>). Zur Berechnung verwendet man meist die geometrische Oberfläche, da die elektrochemisch aktive Oberfläche in vielen Fällen unbekannt ist. Die Stromdichte ist von Bedeutung, da sie proportional zur Geschwindigkeit einer *elektrochemischen Reaktion* ist. Außerdem werden Messungen mit unterschiedlichen *Elektroden* erst durch Betrachtung der Stromdichten vergleichbar.

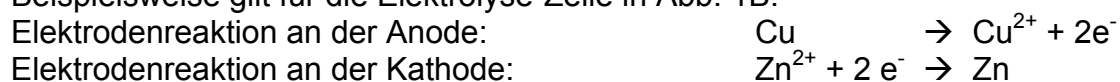
### Überspannung [overpotential]

Die Überspannung ist die Abweichung des *Elektrodenpotentials* vom *Gleichgewichtspotential* bei Stromfluss. Ursachen für die Überspannung können Hemmungen des Ladungsdurchtritts, des Stofftransportes und gekoppelter chemischer Reaktionen sein.

### Zellreaktion [cell reaction]

Die Zellreaktion ist die Summe der *Elektrodenreaktionen* an der *Anode* und *Kathode* einer *elektrochemischen Zelle*. Im Gegensatz zu den *Elektrodenreaktionen*, wird die Zellreaktion ohne Elektronen formuliert.

Beispielsweise gilt für die Elektrolyse-Zelle in Abb. 1B:



## Zellspannung, elektromotorische Kraft [cell voltage, electromotive force EMF]

Als Zellspannung oder Klemmenspannung bezeichnet man die zwischen *Arbeits-* und *Gegenelektrode* anliegende Spannung.

In der Strom durchflossenen *elektrochemischen Zelle* teilt sich die Zellspannung in (meist unbekannte) Spannungsabfälle an den beiden *Elektroden* und im *Elektrolyten* auf (siehe auch: *Ohmscher Spannungsabfall*).

Fließt kein Strom durch die Zelle, so bezeichnet man die Zellspannung auch als elektromotorische Kraft (EMK) der Zelle. Aus den Daten der *Spannungsreihe* lässt sich beispielsweise für das galvanische Element in Abb. 1A die EMK unter Standardbedingungen berechnen:

EMK = Standardpotential rechte Halbzelle – Standardpotential linke Halbzelle

EMK = + 0,34 V – (- 0,76 V) = + 1,1 V.

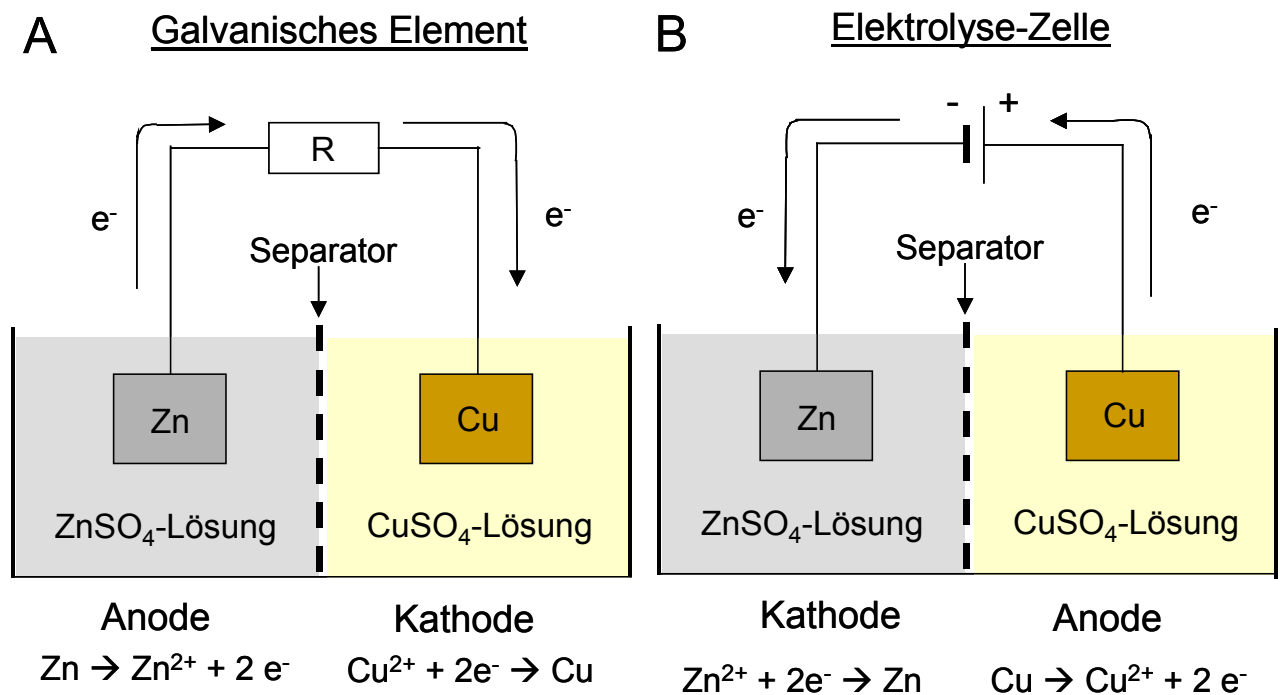


Abb. 1: Geteilte elektrochemische Zellen (Daniell-Element: Zink-Elektrode in ZnSO<sub>4</sub>-Lösung und Kupfer-Elektrode in CuSO<sub>4</sub>-Lösung).

(A) Als galvanisches Element mit externem Widerstand R.

(B) Als Elektrolyse-Zelle mit externer Spannungsquelle.