

Elektrodenkinetik

1. Elektrischer Stromfluss und Elektrodenreaktionen
2. Überspannung und Überspannungen
3. Kinetik der Einschritt-Durchtrittsreaktion
4. Theorie des aktivierten Komplexes
5. Butler-Volmer-Gleichung
6. Schlussfolgerungen und Grenzfälle
7. Mehrschrittreaktionen
8. Diffusionskontrolle

Literatur: Hamann/Vielstich 4.2

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

1. Elektrischer Stromfluss und Elektrodenreaktionen

Grundlegendes Charakteristikum einer elektrochemischen Reaktion: Übergang von Elektronenleitung zu Ionenleitung durch Elektronen- oder Ionendurchtritt an der Elektroden-grenzfläche!

→ Der Stromfluss durch die Grenzfläche hängt ab von:

- der Ladungsmenge ΔQ pro Fläche, die durch die Grenzfläche tritt
- der Zeitspanne Δt , in der dies passiert
- dem Flächeninhalt A der Grenzfläche

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

da die Ladungsmenge gleich der Stoffmenge der Ionen ΔM , welche sich umsetzen, ist (multipliziert mit Ladungszahl z und Faradaykonstanten F).

$$\frac{\Delta M}{\Delta t} = v, [v] = \frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{cm}^2} \quad - \text{heterogene Reaktionsgeschwindigkeit:}$$

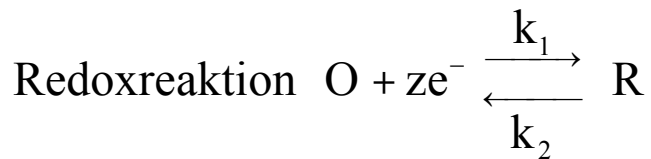
ist proportional zur Konzentration an der Oberfläche:

$$v = k \cdot C(t, x = 0), [k] = \frac{\text{cm}}{\text{s}}$$

sinnvoll: Stromdichte statt Strom:

$$i = \frac{I}{A} = zFv \text{ für eine Teilreaktion erster Ordnung}$$

einfachstes Beispiel:



$$\text{Strom} = \text{Strom(Hinreaktion)} - \text{Strom(Rückreaktion)}$$

$$i = i_1 - i_2 = zF[k_1 C_1(t,0) - k_2 C_2(t,0)]$$

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

2. Überspannung und Überspannungen

Im elektrochemischen Gleichgewicht fließt kein Strom, das Elektrodenpotential ist das Gleichgewichts-Elektrodenpotential E_0 entsprechend der Nernst-Gleichung.

→

Nur wenn das aktuelle Potential an der Elektrode von E_0 verschieden ist, kann auch ein Strom fließen!

Vermutung: je größer diese Differenz, desto größer ist der Stromfluss

Definition **der Überspannung:** $\eta = E - E_0$ (**Singular!**)

= Maß der Abweichung vom Gleichgewicht (thermodynamische Kraft)!

Stromfluss = Reaktion auf die Auslenkung vom Gleichgewicht (thermodynamischer Fluss)

Nach der linearen irreversiblen Thermodynamik gilt eine einfache Proportionalität:

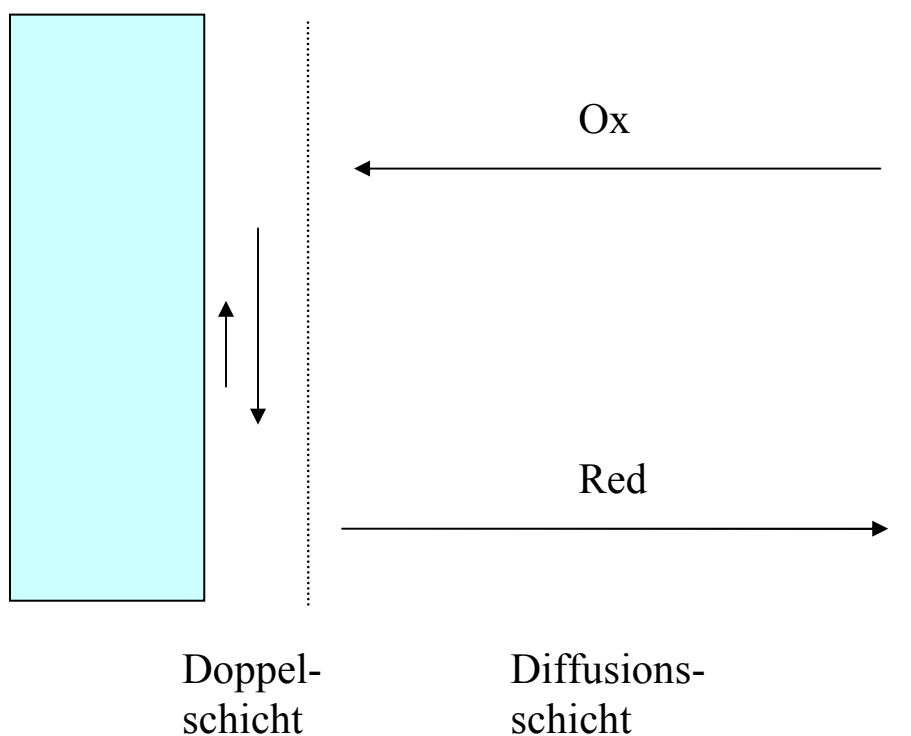
$$i \propto \eta$$

Es gibt noch eine zweite Definition des Begriffs der Überspannung:

Überspannung als Maß für die Hemmung des Stromflusses: Je größer die Hemmung, desto größer muss die angelegte Überspannung η sein, damit ein definierter Strom i fließt!

An einer Elektrodenreaktion sind immer mehrere Prozesse beteiligt, mindestens aber zwei:

Durchtrittsreaktion und Ionentransport



→ Hemmung = Durchtrittshemmung + Diffusionshemmung

→ Überspannung = Durchtrittsüberspannung + Diffusions-
überspannung **(Plural!)**

Allerdings ist diese zweite Definition etwas unglücklich: eine Spannung (Triebkraft) als Maß einer Hemmung!

Besser und logischer: der elektrische Widerstand (Systemeigenschaft) als Maß für die Hemmung des jeweiligen Teilschrittes:

Überspannung = Durchtritts-Spannungsabfall + Diffusions-Spannungsabfall

→

$$\eta = i \cdot R_{\text{Durchtritt}} + i \cdot R_{\text{Diffusion}} = i \cdot (R_{\text{Durchtritt}} + R_{\text{Diffusion}})$$

$$\frac{\eta}{i} = R_{\text{gesamt}} = R_{\text{Durchtritt}} + R_{\text{Diffusion}}$$

Statt Summe der „Überspannungen“ besser: Summe der Prozesswiderstände!

Andere Widerstandsarten:

- chemische Folgereaktionen („Reaktions-Ü.“)
- Adsorption/Desorption („Adsorptions-Ü.“)
- Kristallisation („Kristallisations-Ü.“)
- Mehrschritt-Durchtritts-Reaktionen

3. Kinetik der Einschritt-Durchtrittsreaktion (Elektronentransfer, Aktivierungskontrolle)

Bei in Reihe geschalteten Prozessen (Hemmungen, Prozesswiderständen) dominiert der langsamste Prozess (der größte Widerstand):

1. Grenzfall: die Durchtrittsreaktion ist bestimmend für die Gesamtkinetik

- Prozess ist aktivierungskontrolliert (aktivierungslimitiert)
- Transportprozesse sind so schnell, dass sie nicht berücksichtigt werden müssen

Durchtrittsreaktion = Elektronentransfer (Redoxelektrode)
bzw. Ionen transfer (Metallionenelektrode)

Einfachster Fall: nur ein Reaktionsschritt



Wie schnell ist die Durchtrittsreaktion?

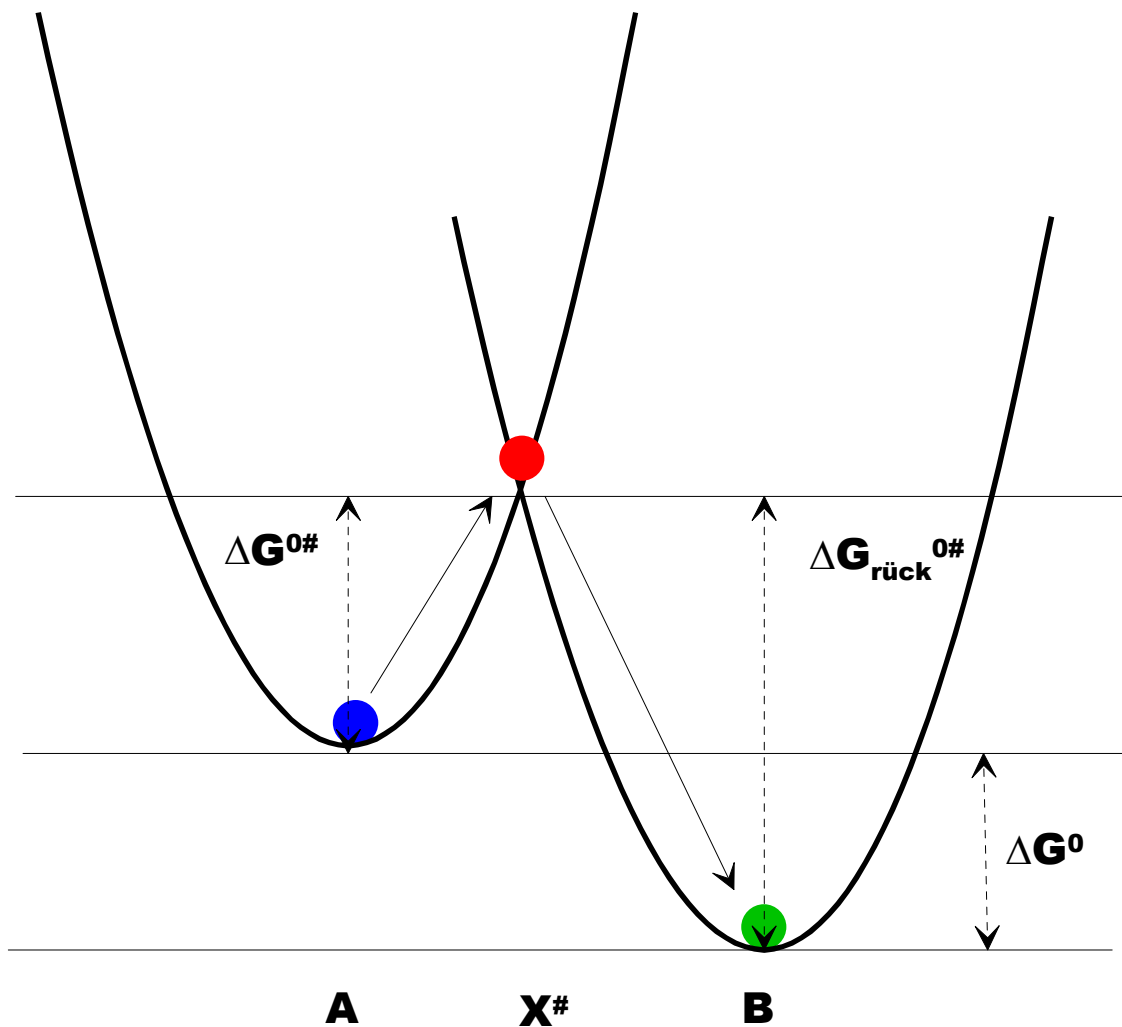
Wie hängt sie vom Elektrodenpotential ab?

4. Zwischenspiel: Theorie des aktivierten Komplexes

(Theorie des Übergangszustandes, absolute rate theory)

Beispiel: monomolekulare Reaktion $A \leftrightarrow B$

Wovon hängt die Reaktionsgeschwindigkeit ab?



Annahmen:

1. Die Moleküle des Reaktanden formen zuerst einen aktivierten Komplex (energetisch instabil) $X^\#$. Dieser befindet sich im Gleichgewicht mit dem Reaktanden!
2. Dieser aktivierte Komplex zerfällt danach mit gleicher Wahrscheinlichkeit entweder nach A oder nach B. Folglich ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zur Konzentration des aktivierten Komplexes!

Gleichgewicht:

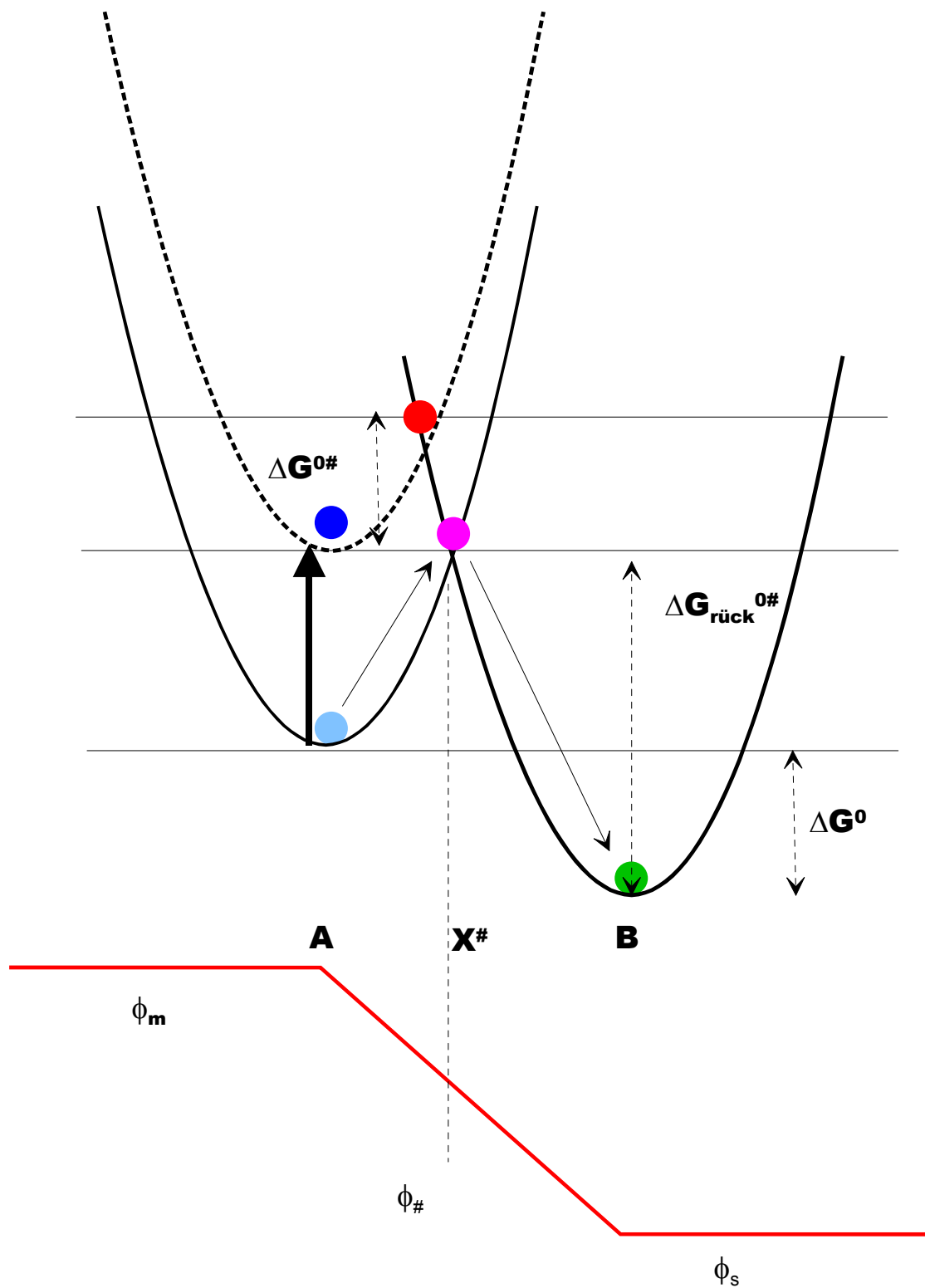
$$\frac{C_\#}{C_A} = K^\# = \exp\left(-\frac{\Delta G^{0\#}}{RT}\right)$$

$\Delta G^{0\#}$ - freie Standard-Reaktionsenthalpie des aktivierten Komplexes = Freie Standard-Enthalpie der Aktivierung („Aktivierungsenergie“)

$$v = k \cdot C_\# \Rightarrow v = k \cdot C_A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^{0\#}}{RT}\right) = k_f \cdot C_A \quad \text{mit}$$

$$k_f = k \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^{0\#}}{RT}\right) \quad \text{Reaktionsgeschwindigkeitskonstante}$$

5. Elektrochemische Kinetik: Butler-Volmer-Gleichung



Der aktivierte Komplex tritt irgendwo innerhalb der Helmholtz-Schicht auf, wenn das Potential einen Wert $\varphi_{\#}$, zwischen den Potentialen des Metalls und der Lösung, besitzt.

Dann verschiebt sich die Freie Standard-Enthalpie der Aktivierung nach:

$$\Delta\tilde{G}^{0\#} = \Delta G^{0\#} - n \cdot F \cdot \Delta\varphi_{\#}$$

wobei immer gilt:

$$\Delta\varphi_{\#} = \alpha \cdot (\varphi_m - \varphi_s) = \alpha \cdot \Delta\varphi, \quad 0 < \alpha < 1, \text{ also:}$$

$$\Delta\tilde{G}^{0\#} = \Delta G^{0\#} - n \cdot F \cdot \alpha \cdot \Delta\varphi$$

Entsprechend gilt für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

$$k_f = k \cdot \exp\left(-\frac{\Delta\tilde{G}^{0\#}}{RT}\right) = k \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^{0\#}}{RT}\right) \exp\left(\frac{\alpha n F \Delta\varphi}{RT}\right)$$

d.h. die Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion hängt exponentiell von der Potentialdifferenz an der Elektrode (d.h. in der Doppelschicht) ab!

Für die Rückreaktion gelten analoge Überlegungen, mit dem Unterschied, dass:

1. die Rückreaktion verzögert wird, wenn die Hinreaktion beschleunigt wurde;
2. der wirksame Anteil der Potentialdifferenz statt α hier $(1-\alpha)$ ist:

$$k_b = k \cdot \exp\left(-\frac{\Delta\tilde{G}_{\text{Rück}}^{0\#}}{RT}\right) = k \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{Rück}}^{0\#}}{RT}\right) \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF\Delta\phi}{RT}\right)$$

Beide Reaktionen zusammen ergeben die resultierende Reaktionsgeschwindigkeit:

$$v = v_f - v_b, \quad k_f^0 = k \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^{0\#}}{RT}\right) - \text{chemischer Anteil der Geschwindigkeitskonstanten}$$

$$v = k_f^0 \exp\left(\frac{\alpha n F \Delta \phi}{RT}\right) C_A - k_b^0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF\Delta\phi}{RT}\right) C_B$$

C_A, C_B – Konzentrationen an der Grenzfläche $x = 0$!

Dann ist die Stromdichte bei einer Einschrittreaktion, bei der n Elektronen übertragen werden, gleich:

$$i = nF \left[k_f^0 \exp\left(\frac{\alpha n F \Delta \phi}{RT}\right) C_A - k_b^0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF\Delta\phi}{RT}\right) C_B \right]$$

Butler-Volmer-Gleichung (kinetische Schreibweise)

6. Schlussfolgerungen und Grenzfälle

1. Zum Vergleich thermisch und elektrochemisch aktivierter Reaktionen:

Beispiel: $1 \text{ V} \rightarrow \exp\left(\frac{\alpha F \Delta \phi}{RT}\right) = 4.5 \cdot 10^8$ elektrochemisch

$80 \text{ KJ / mol}, \Delta T = 100 \text{ K} \rightarrow 1.6 \cdot 10^4$ thermisch

2. Das Gleichgewicht:

liegt vor, wenn kein Netto-Strom mehr fließt:

$$k_f^0 \exp\left(\frac{\alpha n F \Delta \phi}{RT}\right) C_A = k_b^0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F \Delta \phi}{RT}\right) C_B \rightarrow$$

$$\ln(k_f^0) + \left(\frac{\alpha n F \Delta \phi}{RT}\right) + \ln(C_A) = \ln(k_b^0) + \left(-\frac{(1-\alpha) n F \Delta \phi}{RT}\right) + \ln(C_B)$$

$C_A = C_A^0, C_B = C_B^0$ - Konzentrationen im Volumen, $x \rightarrow \infty$

➔ Nernst-Gleichung für das Gleichgewichts-Potential:

$$\Delta \phi_0 = \Delta \phi_{00} + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{C_B^0}{C_A^0}\right) \text{ mit } \Delta \phi_{00} = \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{k_b^0}{k_f^0}\right) !!$$

Gleichgewicht als Grenzfall der Kinetik: $v = 0$

3. Kinetik als Reaktion des Systems auf Auslenkung vom Gleichgewicht:

$\eta = \Delta\varphi - \Delta\varphi_0$ - an das System angelegte Überspannung

$$\rightarrow \Delta\varphi = \Delta\varphi_0 + \eta$$

$$i = nF \left[k_f^0 \exp\left(\frac{\alpha n F \Delta\varphi_0}{RT}\right) \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) C_A - k_b^0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F \Delta\varphi_0}{RT}\right) \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}\right) C_B \right]$$

ergibt mit:

$$i_0 = nF k_f^0 \exp\left(\frac{\alpha n F \Delta\varphi_0}{RT}\right) C_A^0 = nF k_b^0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F \Delta\varphi_0}{RT}\right) C_B^0$$

schließlich die bekanntere Stromdichte-Form der Butler-Volmer-Gleichung (wenn $C_A = C_A^0, C_B = C_B^0$)

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}\right) \right] \quad \text{keine Limitierung durch Transport!}$$

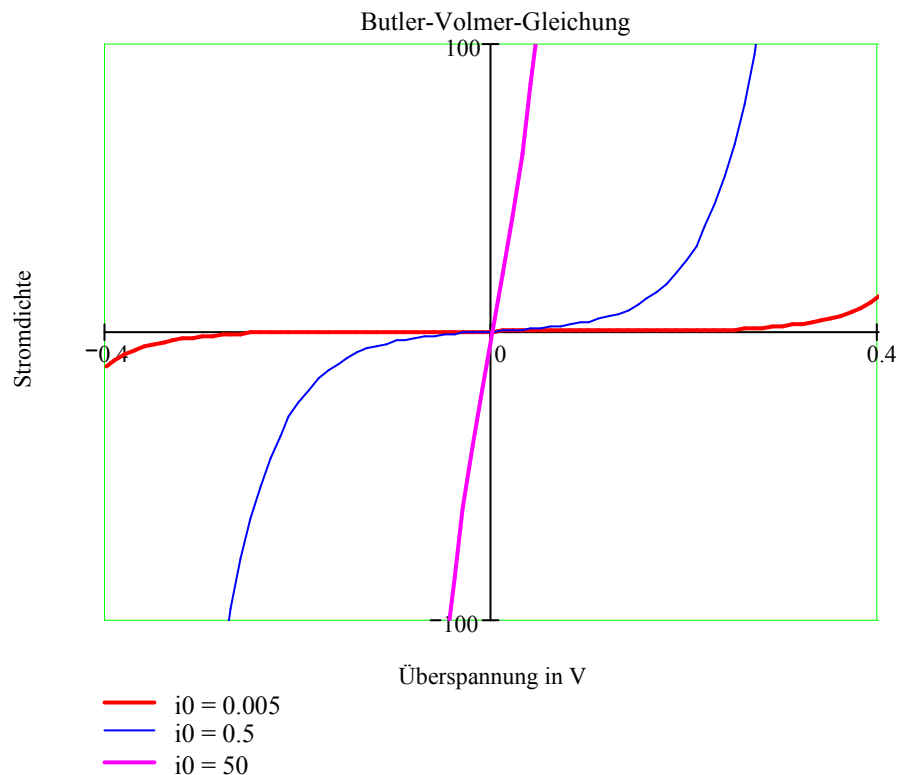
i_0 ist dabei die so genannte *Austauschstromdichte*: Maß für die Intensität des Ladungsdurchsatzes, für die heterogene Reaktionsgeschwindigkeit (dynamisches Gleichgewicht!)

Allgemeiner: wenn die Transportprozesse auch eine Rolle spielen, d.h. $C_A \neq C_A^0, C_B \neq C_B^0$, dann ist die resultierende Butler-Volmer-Gleichung etwas komplizierter:

$$i = i_0 \left[\frac{C_A}{C_A^0} \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \frac{C_B}{C_B^0} \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}\right) \right]$$

entscheidend sind immer die Konzentrationen an der Grenzfläche!

4. Polarisierbare und nicht-polarisierbare Elektroden:



hohe Austauschstromdichte: nicht polarisierbar

niedrige Austauschstromdichte: polarisierbar

5. Grenzfälle:

a) kleine Überspannungen (kleine Entfernung vom Gleichgewicht):

$\frac{\alpha n F \eta}{RT} \ll 1 \rightarrow$ Taylor-Reihen-Entwicklung:

$$\exp(x) = 1 + x + \frac{1}{2}x^2 + \dots$$

$$i = i_0 \left[\left(1 + \frac{\alpha n F \eta}{RT} \right) - \left(1 - \frac{(1-\alpha)n F \eta}{RT} \right) \right] = i_0 \frac{n F}{RT} \eta$$

→ **lineare Abhängigkeit** von der Überspannung (s.o. lineare irreversible Thermodynamik!)

b) große Überspannungen:

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) \text{ für } \frac{\alpha n F \eta}{RT} \gg 1 \text{ bzw.}$$

$$i = -i_0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha)n F \eta}{RT}\right) \text{ für } -\frac{(1-\alpha)n F \eta}{RT} \gg 1$$

Jetzt führt eine logarithmische Darstellung (Tafel-Auftragung) zu einer Geraden:

$$\ln(i) = \ln(i_0) + \frac{\alpha n F \eta}{RT} \text{ für } \eta > 0 \text{ Tafel-Gleichung}$$