

Elektrochemie: Grundprinzipien

1. Wo passiert eine elektrochemische Reaktion?

1. Immer in unmittelbarer Nähe (wenige Atomdurchmesser, endliche Tunnelwahrscheinlichkeit für Elektronen) der Grenzfläche zwischen einem metallischen (bzw. Halbleiter-) Leiter und einem Ionenleiter (Elektrolyt).
2. Die elektrochemische Reaktion ist eine chemische Umwandlung, welche immer mit dem Übergang zwischen Elektronen- und Ionenleitung verbunden ist.

2. Was ist die notwendige Voraussetzung einer elektrochemischen Reaktion?

1. Ausbildung eines steilen Gefälles des elektrostatischen Potentials in Gestalt der elektrochemischen Doppelschicht:
2. Helmholtz-Schicht: wenige Nanometer dick, extrem hohe elektrische Feldstärken
3. Gouy-Chapman-Schicht: parasitärer Potentialabfall, welche der Reaktion nicht zugute kommt; umso größer, je geringer die Elektrolytkonzentration.

3. Welches ist die notwendige Bedingung für den spontanen Ablauf einer elektrochemischen Reaktion?

1. Die Grenzlinie dazwischen einer spontanen ablaufenden und einer erzwungenen elektrochemischen Reaktion stellt das thermodynamische Gleichgewicht dar, welche im Falle der üblichen elektrochemischen Reaktionen (Druck und Temperatur sind konstant) durch die Freie Enthalpie (= Gibbssche Freie Energie) bzw. deren Änderung charakterisiert wird:

$\Delta G < 0$: Reaktion läuft von selbst ab: galvanisches Element

$\Delta G = 0$: Reaktion läuft von selbst ab: Gleichgewicht

$\Delta G > 0$: Reaktion läuft nur bei äußerem Zwang ab: Elektrolyse

2. Berechnet werden die elektrochemischen Gleichgewichte mit Hilfe des elektrochemischen Potentials, welche die Summe zweier thermodynamischer Arbeiten darstellt:

elektrochemische Arbeit = chemische Arbeit + elektrostatische Arbeit

3. Das elementare elektrochemische Gleichgewicht bezieht sich immer auf eine Reaktion und eine Grenzfläche (Elektrode) und wird durch die Nernst-Gleichung vollständig beschrieben. Sie verknüpft die chemischen Affinitäten der Reaktionspartner und deren Aktivitäten (Konzentrationen) mit dem Potentialabfall in der Helmholtzschicht.
4. Daraus lassen sich die Gleichgewichte für gekoppelte Reaktionen sowie für vollständige Systeme (z.B. galvanische Zellen) ableiten.
5. Messen lassen sich aber niemals die einzelnen Potentialabfälle an einer Elektrode, sondern immer nur die zwischen zwei Elektroden.

4. Welches sind die hinreichenden Bedingungen dafür, dass eine elektrochemische Reaktion mit endlicher Geschwindigkeit abläuft?

1. Alles ist eine Frage der Geschwindigkeit. So wie es chemische Reaktionen gibt, die thermodynamisch spontan ablaufen würden, aber auf Grund kinetischer Hemmungen faktisch nicht ablaufen (Knallgasgemisch), so können auch elektrochemisch erlaubte Reaktionen unendlich langsam ablaufen. das ist die Domäne der (elektro-)chemischen Kinetik.
2. Jeder real ablaufende elektrochemische Prozess lässt sich als ein elektrischer Stromkreis verstehen. Die Stärke des Stromes ist proportional zum (elektro-)chemischen Umsatz an den Grenzflächen. Sie ist, bei fixierter angelegter Spannungsdifferenz, um so kleiner, je größer die Widerstände im Stromkreis sind, die den Transport der Ladungsträger behindern:
 - a) Behinderung des Elektronenflusses im metallischen Leiter: normale elektrische Widerstände (Zuleitungen, elektrische Last)
 - b) Behinderung des Ionenflusses im Elektrolyten: endliche Geschwindigkeit der Transportprozesse Diffusion, Migration und Konvektion
 - c) Behinderung des Elektronenübergangs zwischen Elektrodengrenzfläche und Ionen: endliche Geschwindigkeit der (elektro-)chemischen Reaktion selbst
3. Bei allen in Reihenschaltung ablaufenden Prozessen gilt:
 - der Gesamtwiderstand ist die Summe der Einzelwiderstände
 - der größte Einzelwiderstand bestimmt die Geschwindigkeit des gesamten Prozesses.
4. Elektrochemische Kinetik im engeren Sinne ist nur der Prozess 2c. Er wird für eine Elementarreaktion an einer Elektrodengrenzfläche durch die Butler-Volmer-Gleichung vollständig beschrieben. Sie verknüpft die chemischen Affinitäten der Reaktionspartner, deren Aktivitäten (Konzentra-

tionen) direkt an der Grenzfläche und den Potentialabfall in der Helmholtzschicht mit der Stromdichte, d.h. mit dem Umsatz von Elektronen pro Fläche und pro Zeiteinheit.

4. Wie beeinflussen Transportvorgänge Geschwindigkeit und Geometrie elektrochemischer Reaktionen?

1. Da die Butler-Volmer-Gleichung ausschließlich die Ionenkonzentration unmittelbar an der Grenzfläche „sieht“ sind Transportvorgänge der Ionen notwendig, um die Konzentrationen an der Grenzfläche und im Innern des Elektrolyten immer wieder auszugleichen. Ohne diesen Ionentransport wäre ein geschlossener Stromkreis nicht möglich.
2. Da aber Transportvorgänge nur dann passieren, wenn ein Gradient vorliegt (Konzentrationsgradient -> Diffusion, Potentialgradient -> Migration, Druck(bzw. Dichte-)Gradient -> Konvektion), so werden sich die Konzentrationen im Innern und an der Grenzfläche immer etwas unterscheiden.
3. Der maximal mögliche Gradient ist dann erreicht, wenn die Konzentration an der Grenzfläche praktisch auf Null gesunken ist. Das ist auch der maximal mögliche Strom, eine weitere Beschleunigung der Elektrodenkinetik laut Butler-Volmer hat überhaupt keinen Effekt mehr. Diffusionslimitierung.
4. Aus Gründen der Dimensionstheorie wird deutlich, dass räumliche Strukturbildungen - gewünscht oder gefürchtet - nur stattfinden können, wenn wenigstens einer der Transportprozesse eine limitierende Rolle spielt. Das ist u.a. wichtig für die Galvanotechnik und für die Batterieentwicklung.

5. Was passiert, wenn mehr als ein Elektron übertragen wird?

1. Die Butler-Volmer-Gleichung gilt strenggenommen nur für Elementarreaktionen, bei denen nur ein Elektron übertragen wird. Bei den meisten Reaktionen aber werden mehrere Elektronen übertragen. Da es sehr unwahrscheinlich ist, dass diese alle gleichzeitig übertragen werden, müssen sich Mehrelektronenreaktionen aus verschiedenen Elementarreaktionen zusammensetzen.
2. Diese Reaktionen müssen nacheinander stattfinden, können gleichzeitig aber auch verschiedenen parallelen Reaktionswegen folgen. Wichtig zur Charakterisierung ist die stöchiometrische Zahl und die Anzahl der Elektronen pro Einzelschritt.
3. Der jeweils langsamste Reaktionsschritt spielt eine unterschiedliche Rolle, je nach dem, ob es sich um parallele Wege (kompetitiv) oder aufeinanderfolgende Schritte (konsekutiv) handelt.

4. Zur Berechnung des elektrochemischen Gleichgewichtes der Gesamtreaktion aus den tabellierten Standardpotentialen der Einzelreaktionen ist es wichtig zu beachten, dass beide Einzelgleichgewichte (Nernst-Gleichungen) über die Konzentration des jeweiligen Intermediates gekoppelt sind. dadurch bewegen sich beide Gleichgewichtspotentiale so lange aufeinander zu, bis sie sich im Gleichgewichtspotential der Gesamtreaktion treffen.

5. Die exakte Beschreibung der Kinetik verläuft ebenfalls über mehrere Butler-Volmer-Gleichungen, welche über die Intermediate gekoppelt sind. Manchmal kann man aber näherungsweise die Gesamtkinetik durch eine Quasi-Butler-Volmer-Gleichung beschreiben.

6. Was passiert, wenn die angelegte Spannungsdifferenz kontinuierlich vergrößert wird?

1. Startet man im Gleichgewicht, so beginnt man in einem Bereich, bei welchem die Elektrodenkinetik (Butler-Volmer-Gleichung) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Beim weiteren Anwachsen der Potentialdifferenz kommt man aber unweigerlich irgendwann in einen Bereich, in dem die Transportlimitierung einsetzt. Spielt als Transport nur die Diffusion eine Rolle, so wird diese limitierend und die Butler-Volmer-Kinetik wird von der Cottrell-Kinetik ($1/\sqrt{t}$ -Gesetz) abgelöst.

2. Dies ist das Grundprinzip der Voltammetrie. Hier kommt zum Vorwärts-Scan noch der Rück-Scan hinzu. Idealtypische Voltammogramme sind die einer einfachen irreversiblen Reaktion (völlig asymmetrisch) und einer reversiblen Reaktion (völlig symmetrisch).

3. Das über die Scan-Geschwindigkeit kontrollierbare Zusammenspiel von Elektrodenkinetik und Transportkinetik führt zu voltammetrischen Peaks, aus deren Lage und Höhe man wichtige Informationen über die Elektrodenkinetik gewinnen kann.

4. Bei einigen (langsameren) Mehrschrittprozessen kann man mit Hilfe der Voltammetrie die einzelnen Schritte als separate Peaks auflösen.

5. Adsorbierte Spezies zeichnen sich durch spiegelbildliche Voltammogramme aus, da hier die Diffusion keine Rolle spielt.

6. Ein anderer Sonderfall ist die Metallabscheidung und -Auflösung, welche durch Keimbildungsprozesse extrem asymmetrisch verläuft. Als Stripping-Voltammetrie spielt sie eine große Rolle in der Analytik.

7. Welche Probleme kann man mit Mikroelektroden lösen - und welche neuen Probleme tauchen auf?

1. Mikroelektroden basieren auf der Besonderheit der sphärischen Diffusion, welche auch ohne Konvektion zu einer fixierten Diffusionsschichtdicke führt.
2. Diese Schichtdicke ist proportional zum Durchmesser der Elektrode. Dadurch lassen sich extrem kleine Schichtdicken realisieren.
3. Ein grundlegendes neues Problem aber ist das sehr ungünstige Fläche-Volumen-Verhältnis, wodurch Kontaminationen kaum auszuschließen sind.
4. Mit dem SECM kann man Form oder elektrochemische Aktivität von Grenzflächen abrastern.