

Themen:

- Kinetik von Ladungstransfer
- Reaktionen mit mehreren Schritten
- Mechanismen des Stofftransports
- Keimbildung und Wachstum
- Passivierung von Elektroden
- Mischelektroden, Korrosion

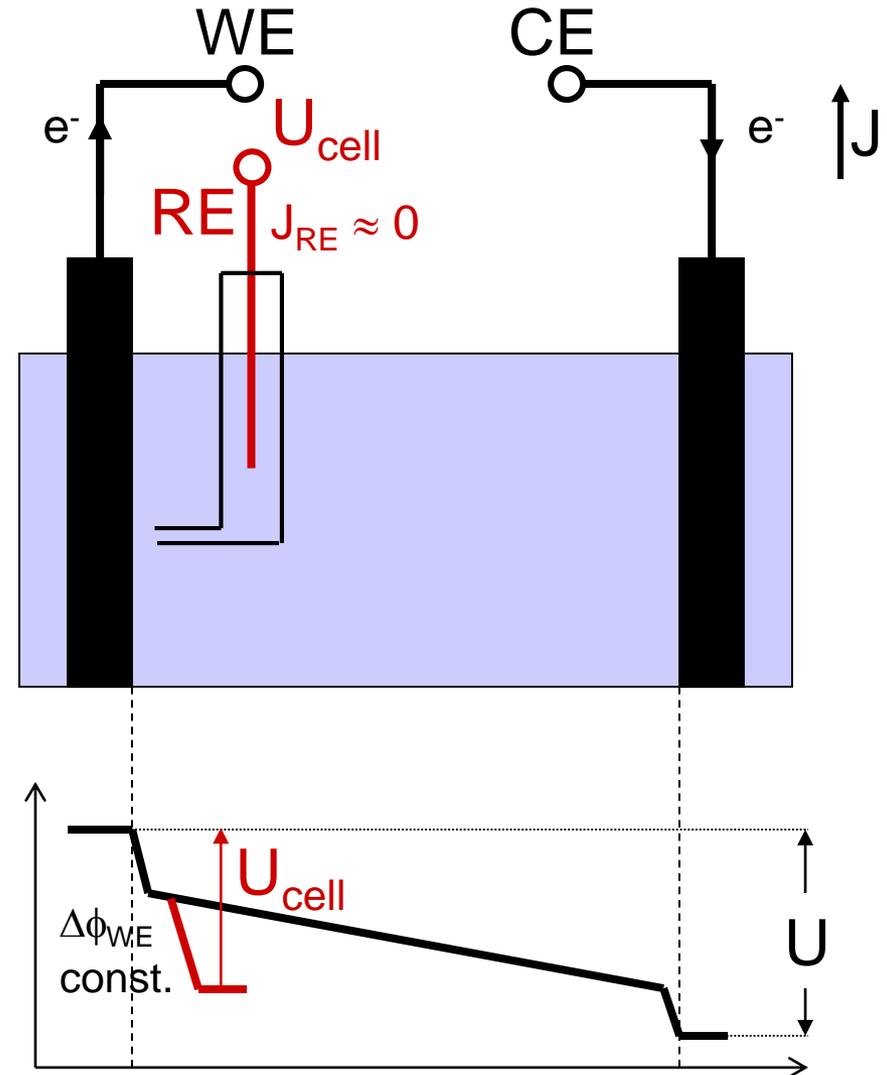
Untersuchung von Prozessen an einer einzelnen Elektrode:

- mache $U(J)$ unabhängig von Reaktionen an zweiter Elektrode („Gegenelektrode“) → 3-Elektroden Konfiguration
- Entkopple Transportraten der reagierenden Spezies von Ladungstransport in Elektrolyt → Überschusskonzentration anderer Ionen („Leitsalze“)

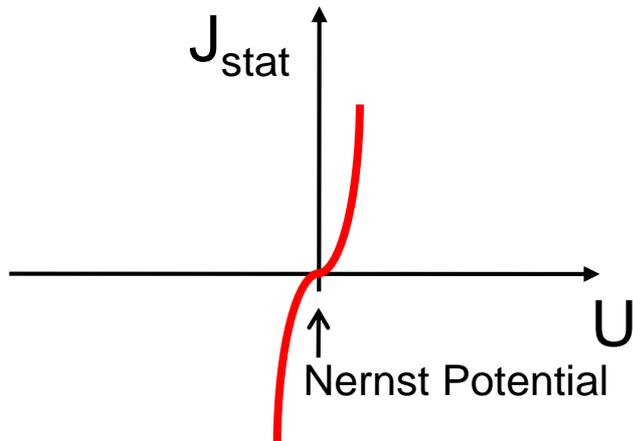
WE: „Arbeitselektrode“
(Probe)

CE: „Gegenelektrode“
(Stromquelle)

RE: „Referenzelektrode“
(Potentialreferenz)

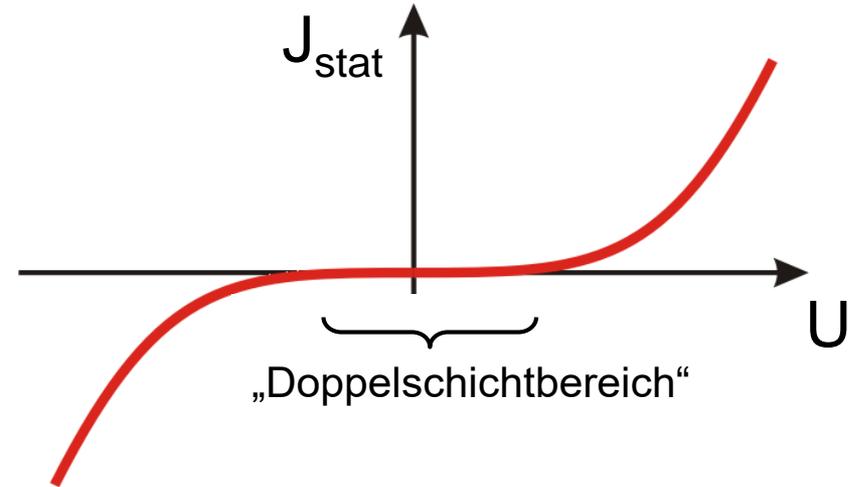


„Nichtpolarisierbare Elektrode“



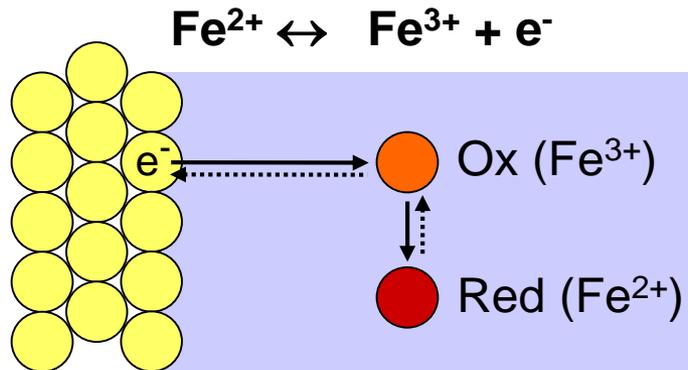
Bs.: Cu / 0.1 M CuSO₄

„Ideal polarisierbare Elektrode“

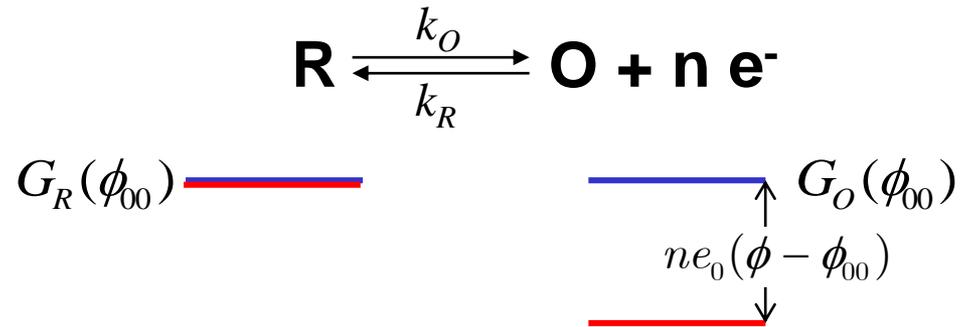


Bs.: Au / 0.1 M H₂SO₄

Beispiele für Ladungstransfer:



Energetische Verhältnisse:



Reaktionsrate: $v = k_R(\phi) \cdot a_O^S - k_O(\phi) \cdot a_R^S$

$a_O^S; a_R^S \equiv$ Aktivitäten von O, R in Elektrolyt
nahe der Elektrodenoberfläche

Standardgleichgewichtspotential ϕ_{00}

$$a_O^S = 1 = a_R^S; k_R(\phi_{00}) = k_O(\phi_{00})$$

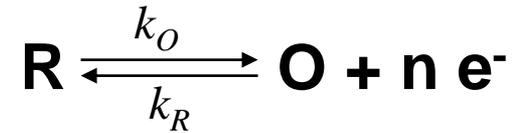
$$G_O(\phi_{00}) = G_R(\phi_{00})$$

Potentialerhöhung auf ϕ

→ Freie Energie der oxidierten Spezies O
(inkl. der der transferierten Elektronen)
relativ zu reduzierter Spezies R um
 $ne_0(\phi - \phi_{00})$ abgesenkt

Anzahl der (gleichzeitig)
übertragenen Elektronen in
Realität fast immer $n = 1$

Elektrochemische Redoxreaktion:



$$k_O = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_O^*(\phi)}{kT}\right)$$

$$k_R = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_R^*(\phi)}{kT}\right)$$

Ladungstransferkoeffizient α :

$0 < \alpha < 1$ (typisch $\alpha \approx 0.5$)

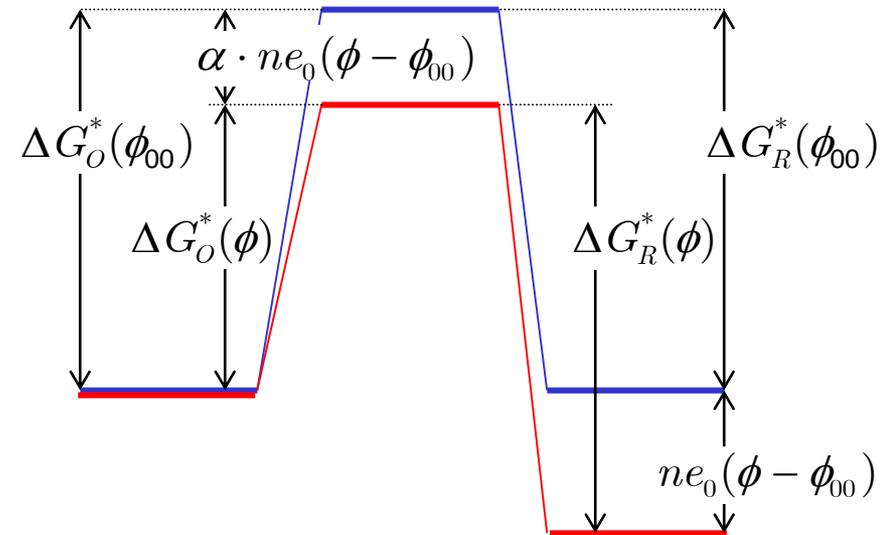
$$\Delta G_O^*(\phi) = \Delta G_O^*(\phi_{00}) - \alpha n e_0 (\phi - \phi_{00});$$

$$\Delta G_R^*(\phi) = \Delta G_R^*(\phi_{00}) + (1 - \alpha) n e_0 (\phi - \phi_{00})$$

$$j = n N_A e_0 (k_O a_R^S - k_R a_O^S); \quad k^0 \equiv k_O(\phi_{00}) = k_R(\phi_{00}) = A \exp\left(-\frac{\Delta G_O^*(\phi_{00})}{kT}\right)$$

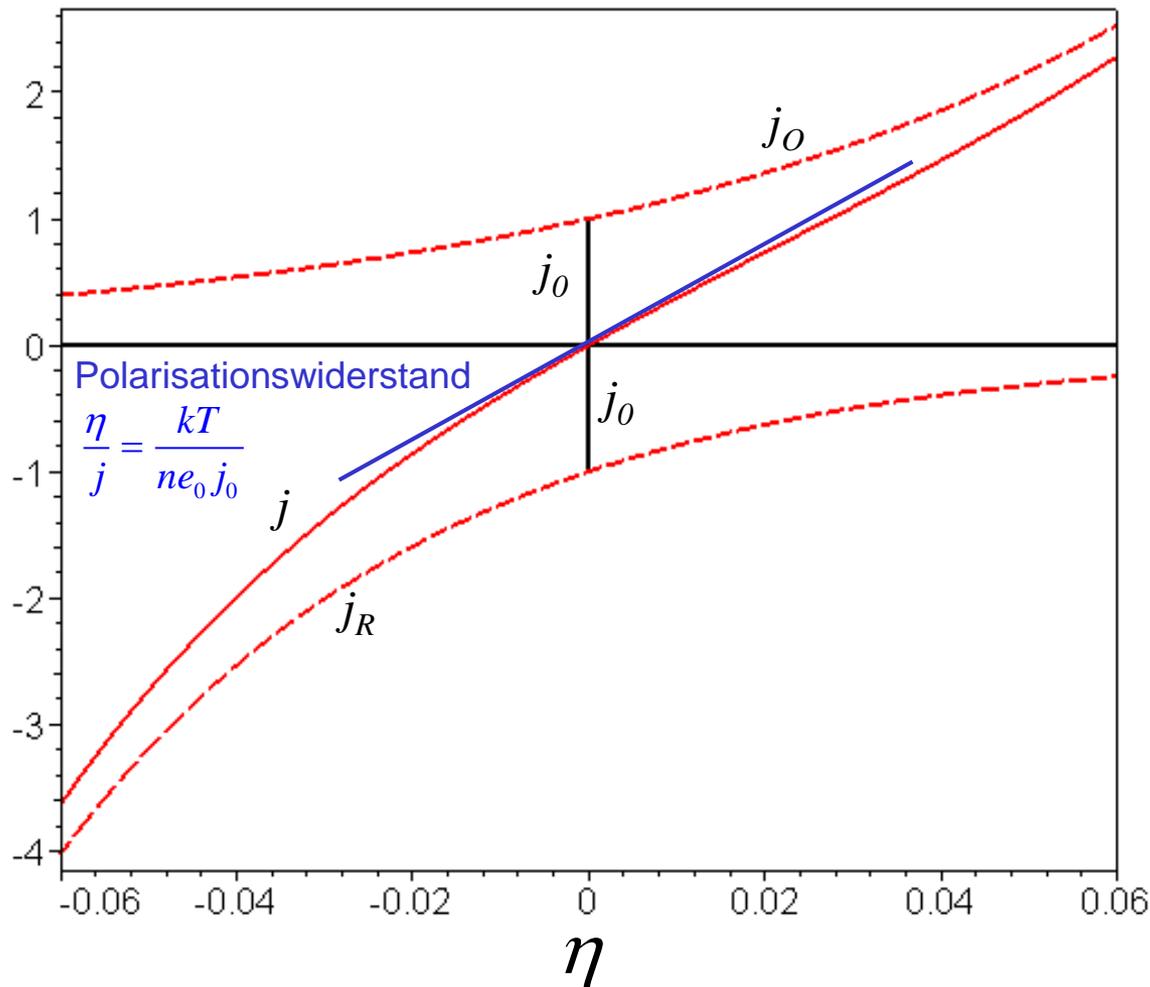
→ **Butler-Volmer Gleichung**

$$j(\phi) = n N_A e_0 k^0 \left[a_R^S \exp\left(\frac{\alpha n e_0 (\phi - \phi_{00})}{kT}\right) - a_O^S \exp\left(-\frac{(1 - \alpha) n e_0 (\phi - \phi_{00})}{kT}\right) \right]$$



Übliche Formulierung der Butler-Volmer Gleichung

$$j = j_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha n e_0}{kT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n e_0}{kT} \eta\right) \right\} = j_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta\right) \right\}$$



$$F \equiv e_0 \cdot N_A ; R \equiv k_B \cdot N_A$$

Überspannung $\eta \equiv \phi - \phi_0$

= Potentialdifferenz zum Gleichgewichtspotential

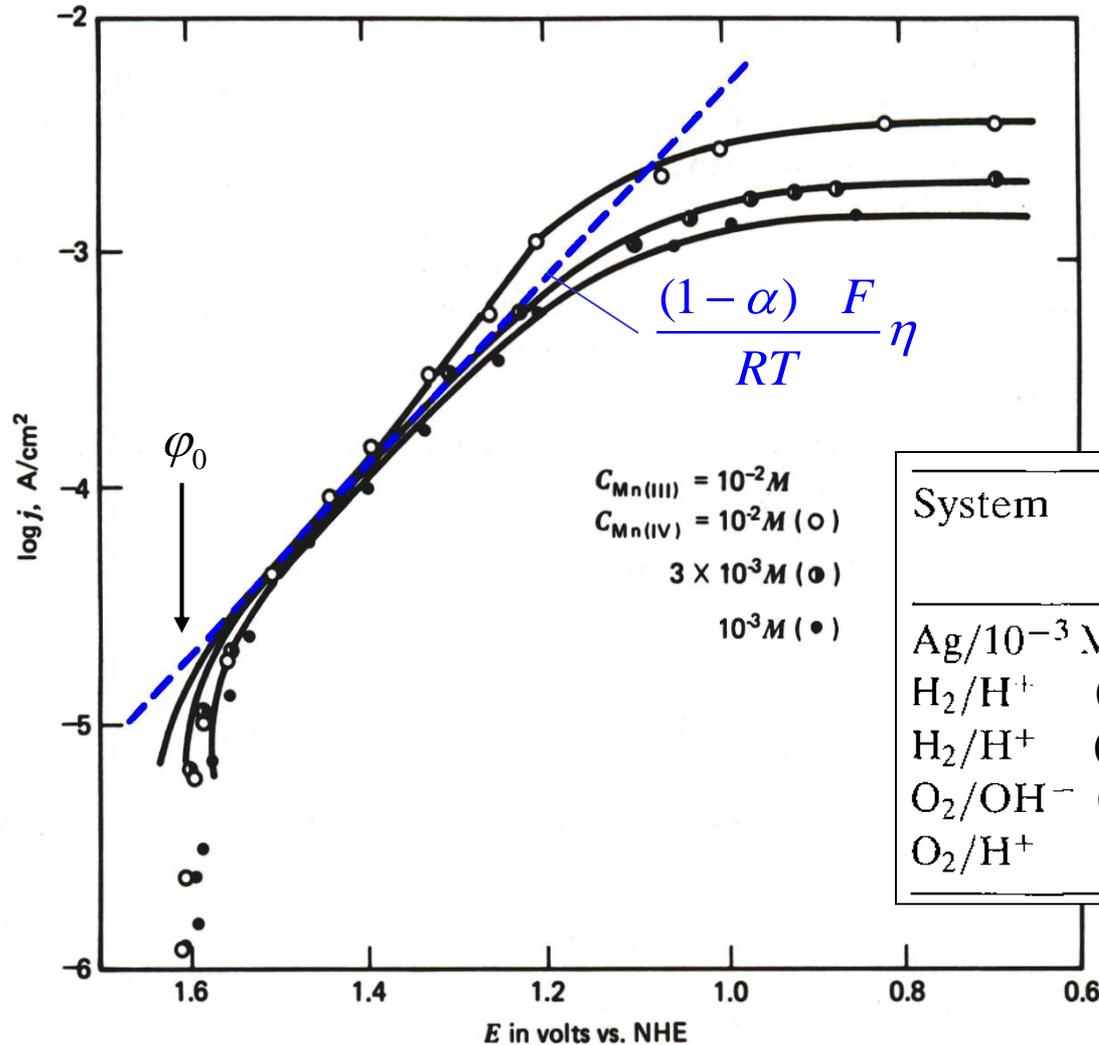
$$\phi_0 = \phi_{00} + \frac{kT}{ne_0} \ln \frac{a_O^S}{a_R^S}$$

Austauschstromdichte

$$j_0 = nF \left(a_R^S \right)^{1-\alpha} \left(a_O^S \right)^\alpha \cdot k^0$$

Tafel plots for the reduction of Mn(IV) to Mn(III) at Pt in 7.5 M H₂SO₄ at 298 K.

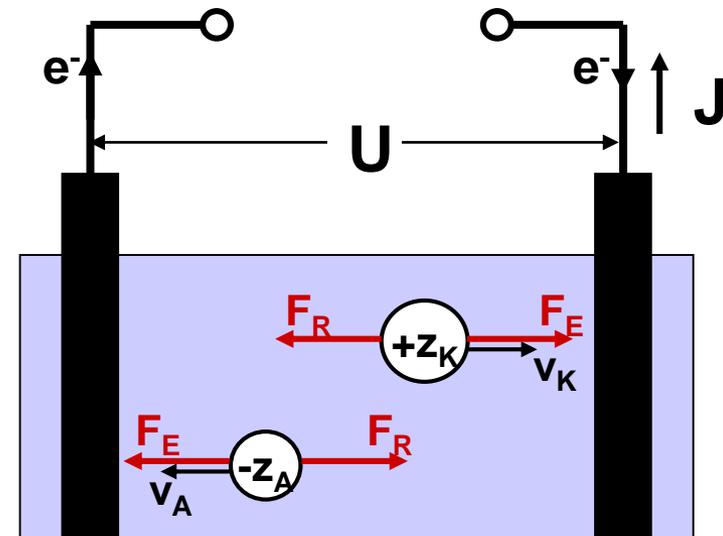
$$1 - \alpha = 0.24$$



System	Elektrolyt	j_{00} [A cm ⁻²]	α
Ag/10 ⁻³ M Ag ⁺	1 M HClO ₄	13,4	0,65
H ₂ /H ⁺ (Hg)	1 M H ₂ SO ₄	10 ⁻¹²	0,5
H ₂ /H ⁺ (Pt)	1 M H ₂ SO ₄	10 ⁻³	0,5
O ₂ /OH ⁻ (Pt)	1 N KOH	10 ⁻⁶	0,3
O ₂ /H ⁺ (Pt)	1 M H ₂ SO ₄	10 ⁻⁶	0,25

Transportprozesse in Lösungen:

- Diffusion:
 - dominanter Prozess nahe Grenzfläche
- Konvektion:
 - dominanter Prozess in Volumen der Flüssigkeit (abh. von hydrodynamischen Bedingungen)
- Migration:
 - wichtig falls aktive Spezies in einer Elektrodenreaktion primär für Ladungstransport in Elektrolyt verantwortlich ist



Beginn der Grenzflächenreaktion
 → Verarmung aktiver Spezies
 nahe Grenzfläche
 („Nernst'sche Diffusionsschicht“)
 $c_S > 0$: reaktionskontrolliert
 $c_S = 0$: diffusionskontrolliert

Stehende Lösung:

$$\delta_N \approx 0.5 \text{ mm}; \quad t_N \approx 30 - 60 \text{ s}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Gasblasenrührung:} \\ \text{Rotierende Scheibe:} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \delta_N \approx 1 \mu \text{ m} \\ t_N \approx 1 \text{ s} \end{array}$$

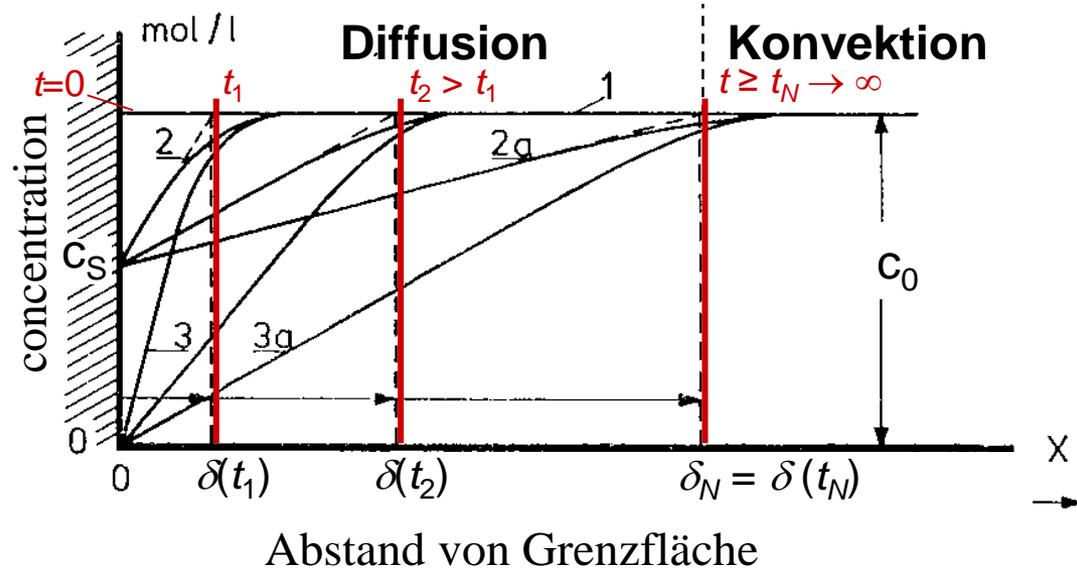
Stationäre Bedingungen:

Reaktionsrate = Diffusionsrate →

$$\text{Transportrate: } j_p = D \left(\frac{dc}{dx} \right)_{x=0} = D \frac{c_0 - c_S}{\delta_N}$$

→ Stromdichte:

$$j = nF \cdot D \cdot \left(\frac{dc}{dx} \right)_{x=0} = nF \cdot D \cdot \frac{c_0 - c_S}{\delta_N}$$



Abstand von Grenzfläche

Diffusionslimitierte Stromdichte:

$$j_{\text{lim}} = nF \cdot D \cdot \frac{c_0}{\delta_N}$$

Beginn der Grenzflächenreaktion

→ Verarmung aktiver Spezies
nahe Grenzfläche

(„Nernst'sche Diffusionsschicht“)

$c_S > 0$: reaktionskontrolliert

$c_S = 0$: diffusionskontrolliert

Stehende Lösung:

$$\delta_N \approx 0.5 \text{ mm}; \quad t_N \approx 30 - 60 \text{ s}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Gasblasenrührung:} \\ \text{Rotierende Scheibe:} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \delta_N \approx 1 \mu \text{ m} \\ t_N \approx 1 \text{ s} \end{array}$$

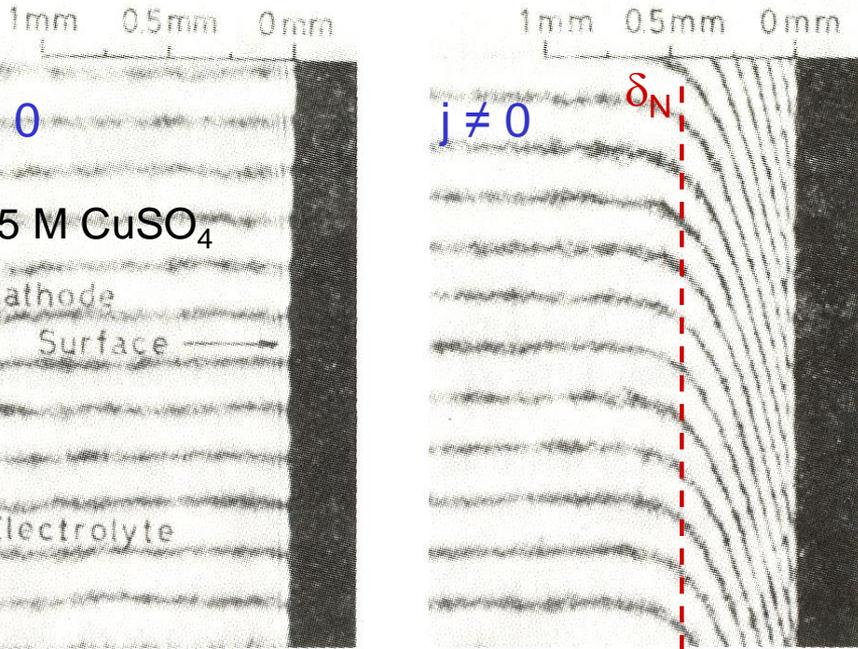
Stationäre Bedingungen:

Reaktionsrate = Diffusionsrate →

$$\text{Transportrate: } j_p = D \left(\frac{dc}{dx} \right)_{x=0} = D \frac{c_0 - c_S}{\delta_N}$$

→ Stromdichte:

$$j = nF \cdot D \cdot \left(\frac{dc}{dx} \right)_{x=0} = nF \cdot D \cdot \frac{c_0 - c_S}{\delta_N}$$

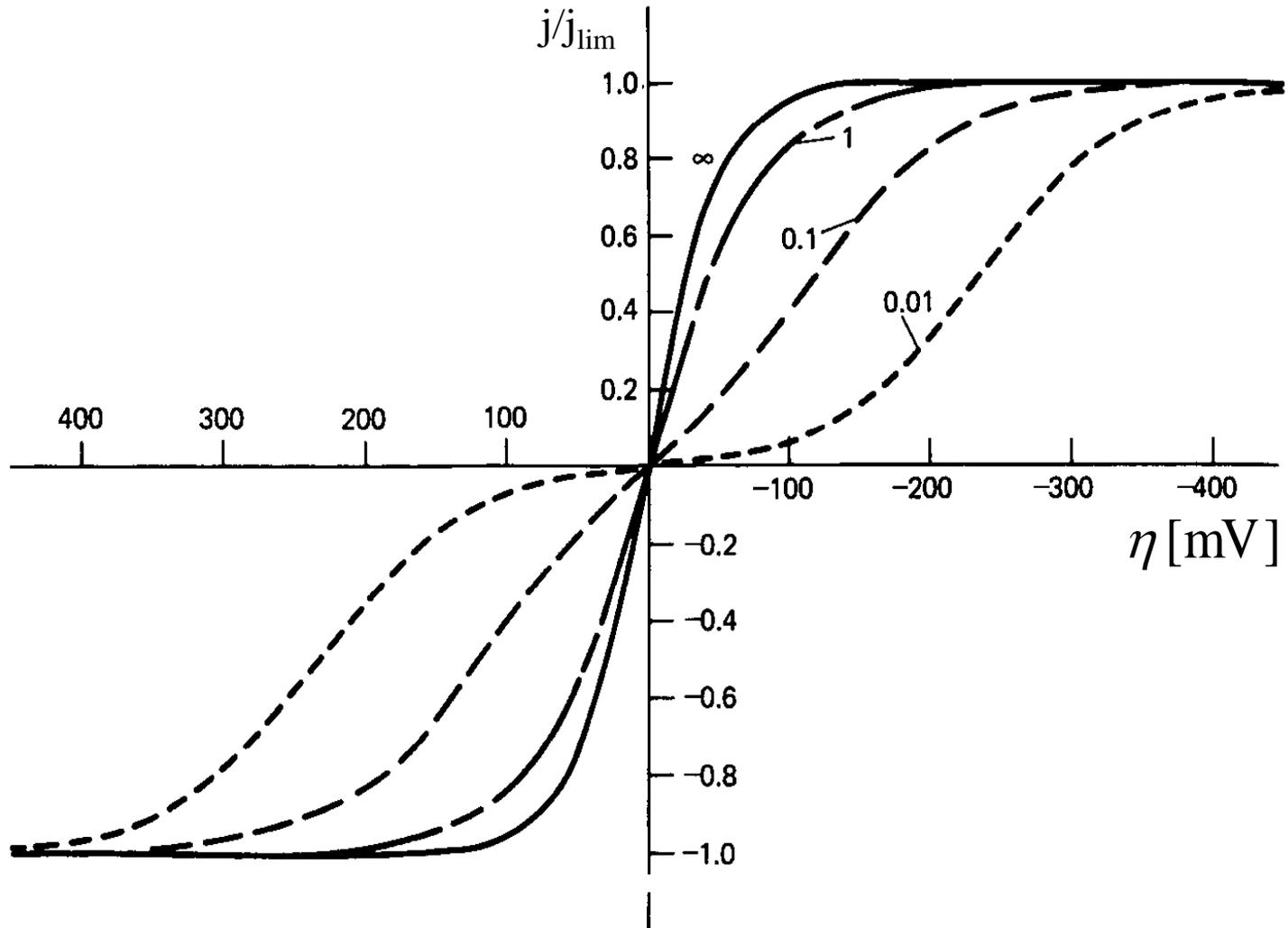


Interferogram während Cu-Abscheidung

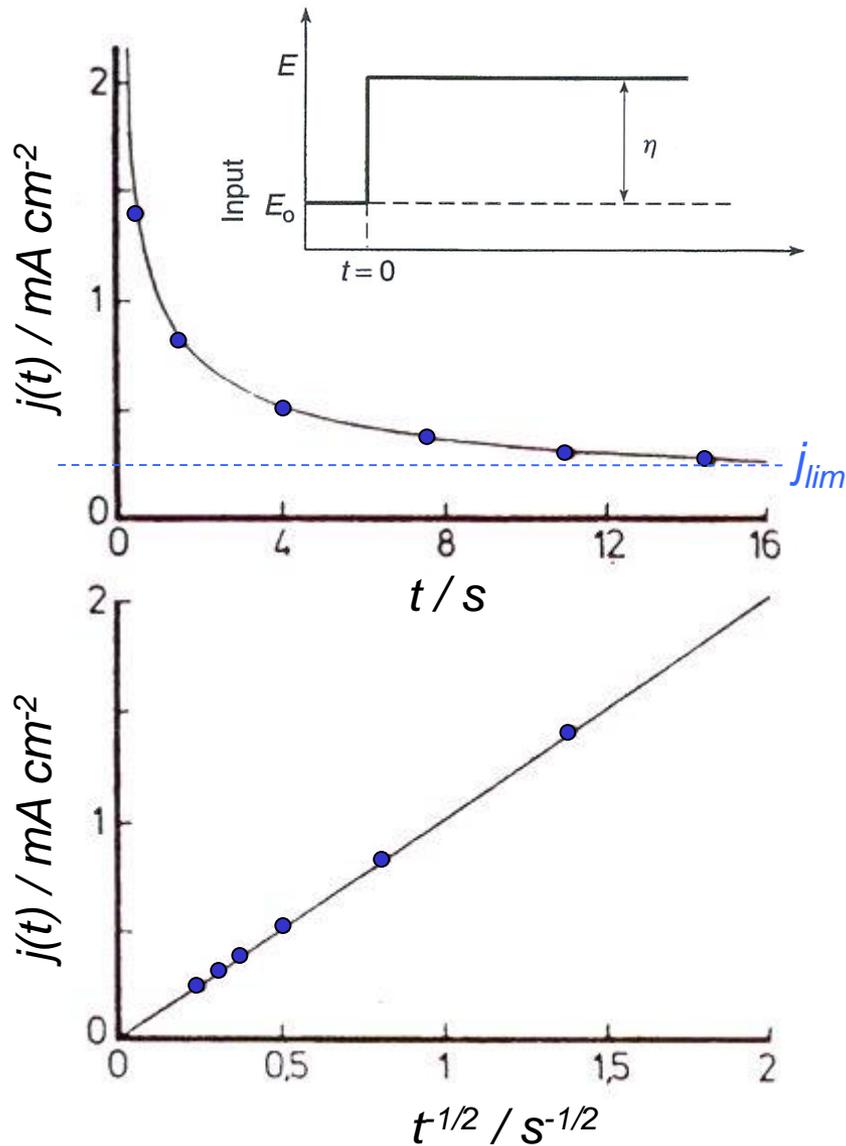
Diffusionslimitierte Stromdichte:

$$j_{\text{lim}} = nF \cdot D \cdot \frac{c_0}{\delta_N}$$

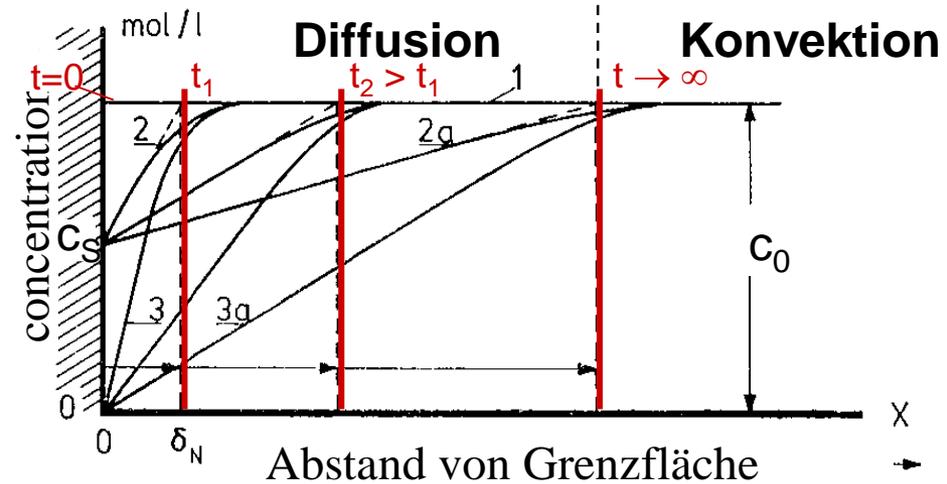
Stationäre j - η Kurven bei verschiedenen Verhältnissen j_0/j_{lim}



Stromtransiente nach Potentialsprung



$$\text{Für } t < t_N: \quad j(t) = nF \cdot \left(\frac{D}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{c_0 - c_s}{t^{\frac{1}{2}}}$$



Beispiel: Cu Abscheidung auf TaS₂

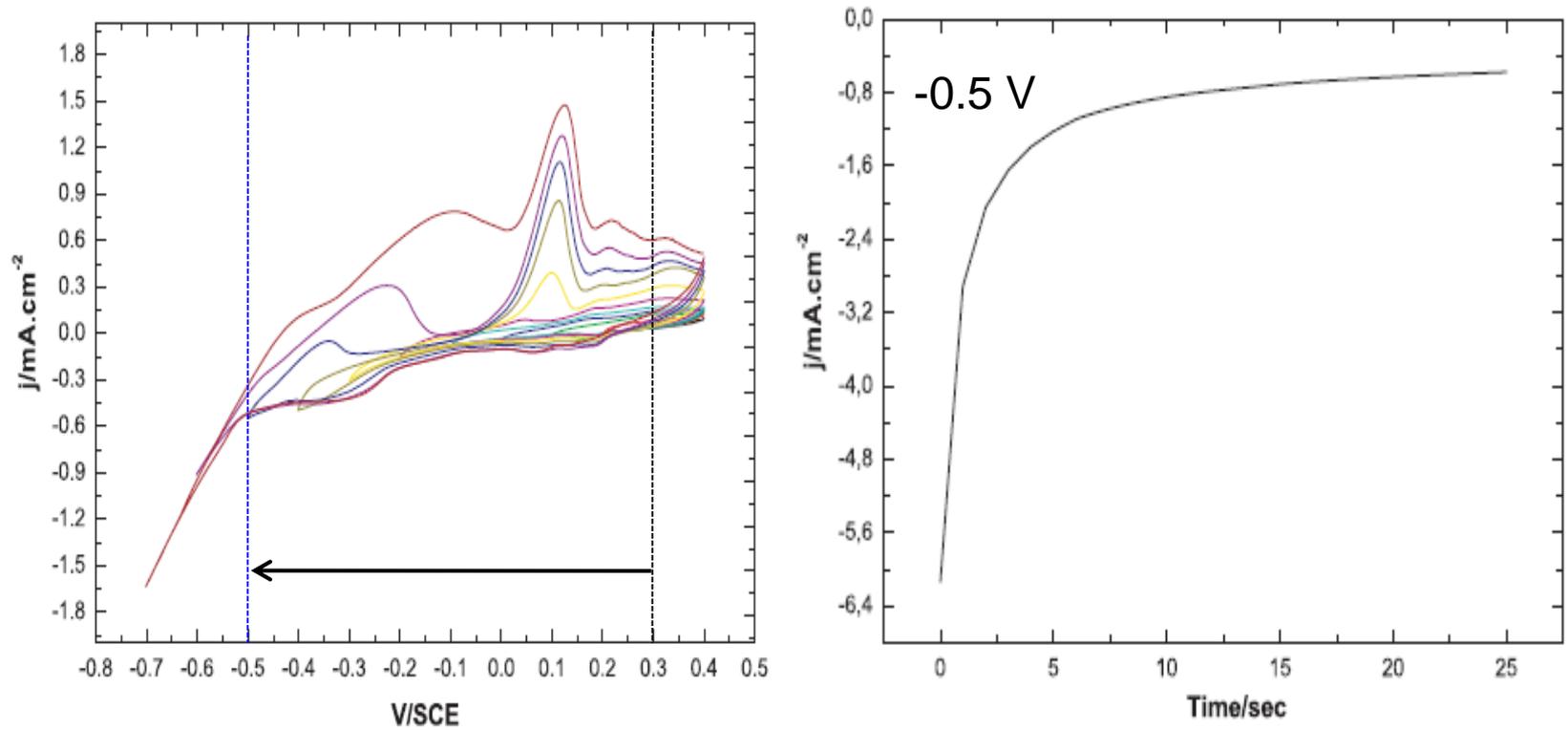


Figure 8.58: Cyclic voltammograms of 1T-TaS₂ in 0.01 M CuSO₄ + 0.01 M H₂SO₄ solution (scan rate 20 mV/sec.)

PhD thesis, S. Dora(2001)

Beispiel: Ni Passivierung in H_2SO_4

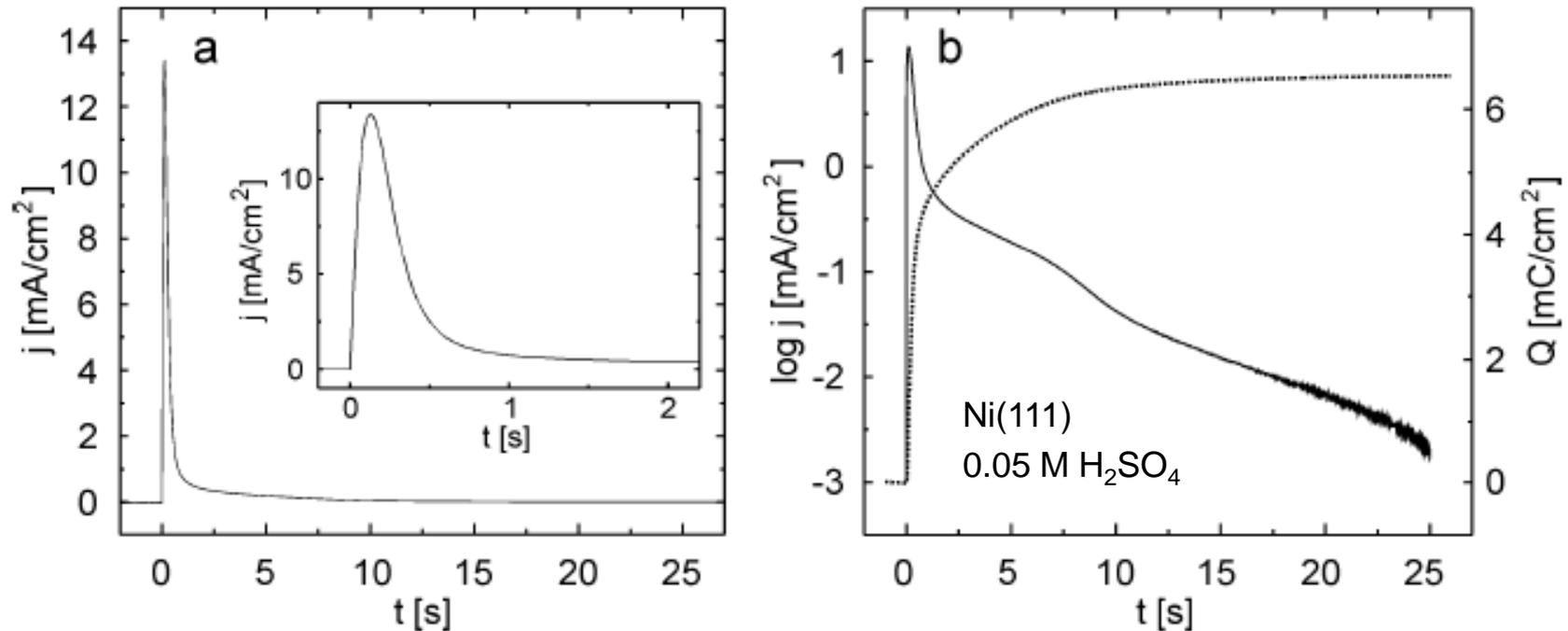
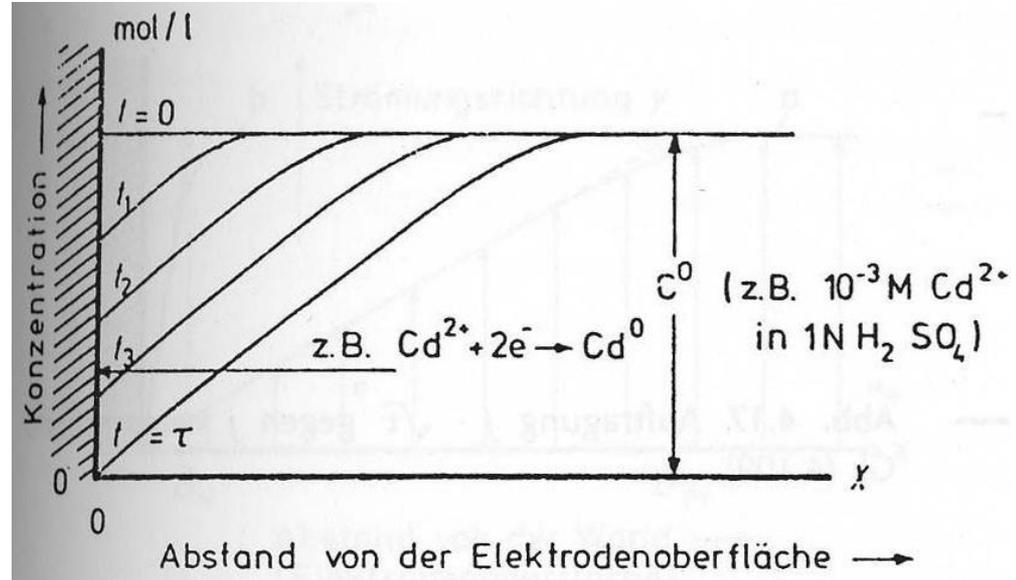
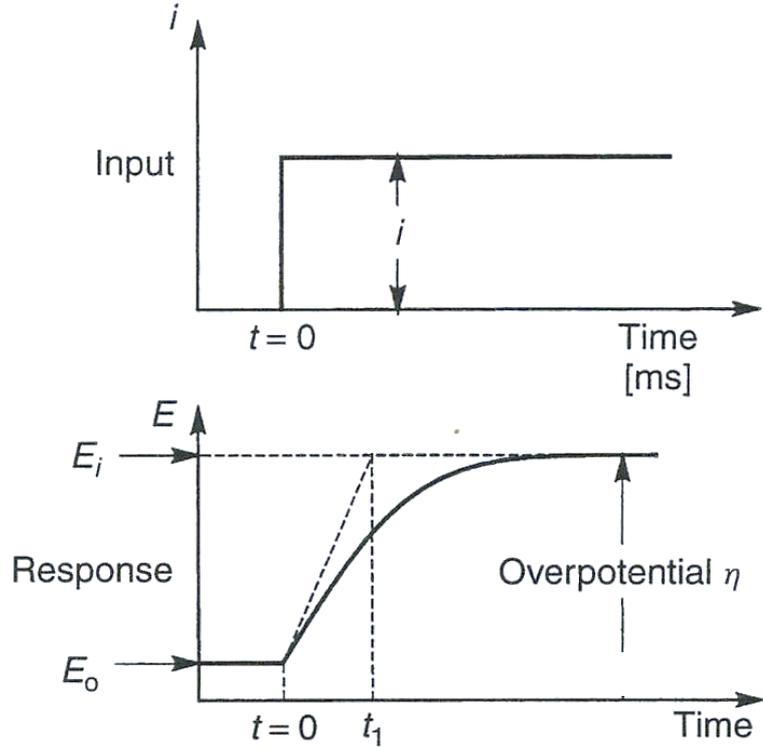


Fig. 4.2.3 Current transient for a freshly H_2 -annealed Ni(111) single crystal electrode in 0.05 M H_2SO_4 solution during a potential step from -0.40 to 0.50 V. Previously, the sample was cathodically reduced by 15 min polarization at -0.60 V. In (a) the current density and in (b) the logarithm of the current density are plotted

PhD thesis J. Scherer (2001)

Stromsprung



Beispiel: Cu Abscheidung auf TaS₂

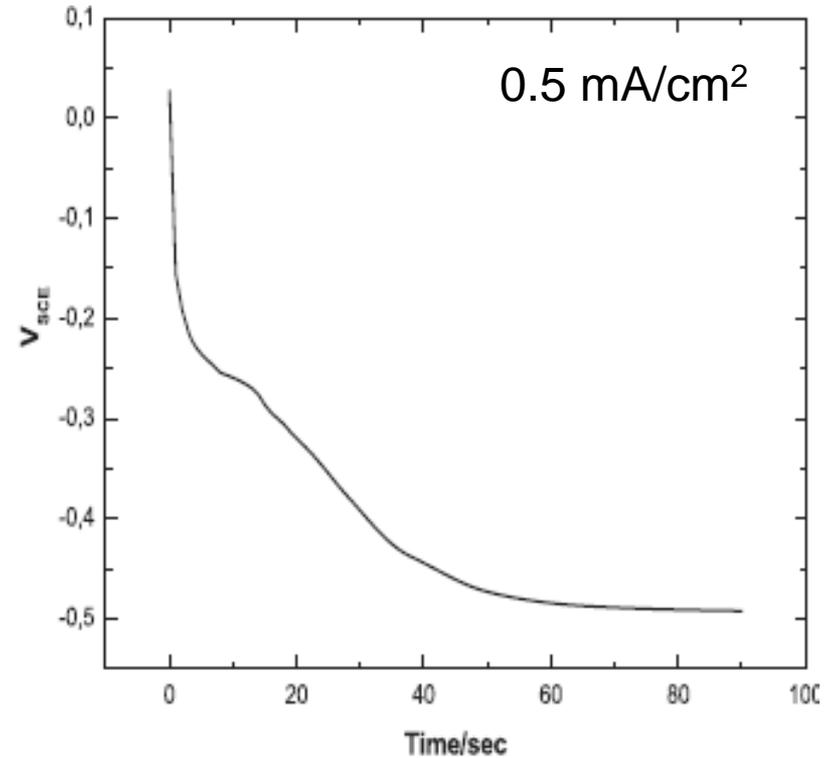
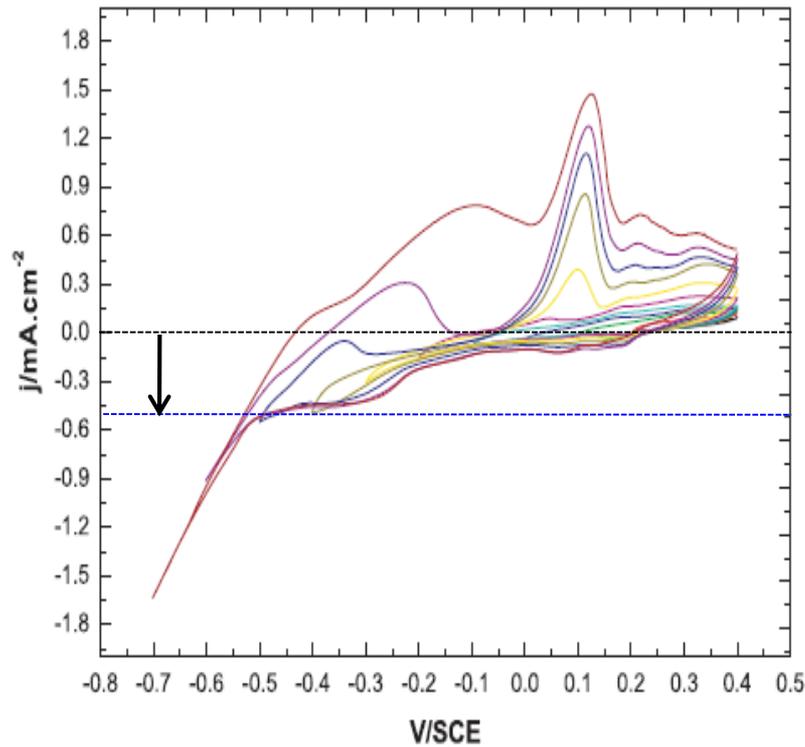
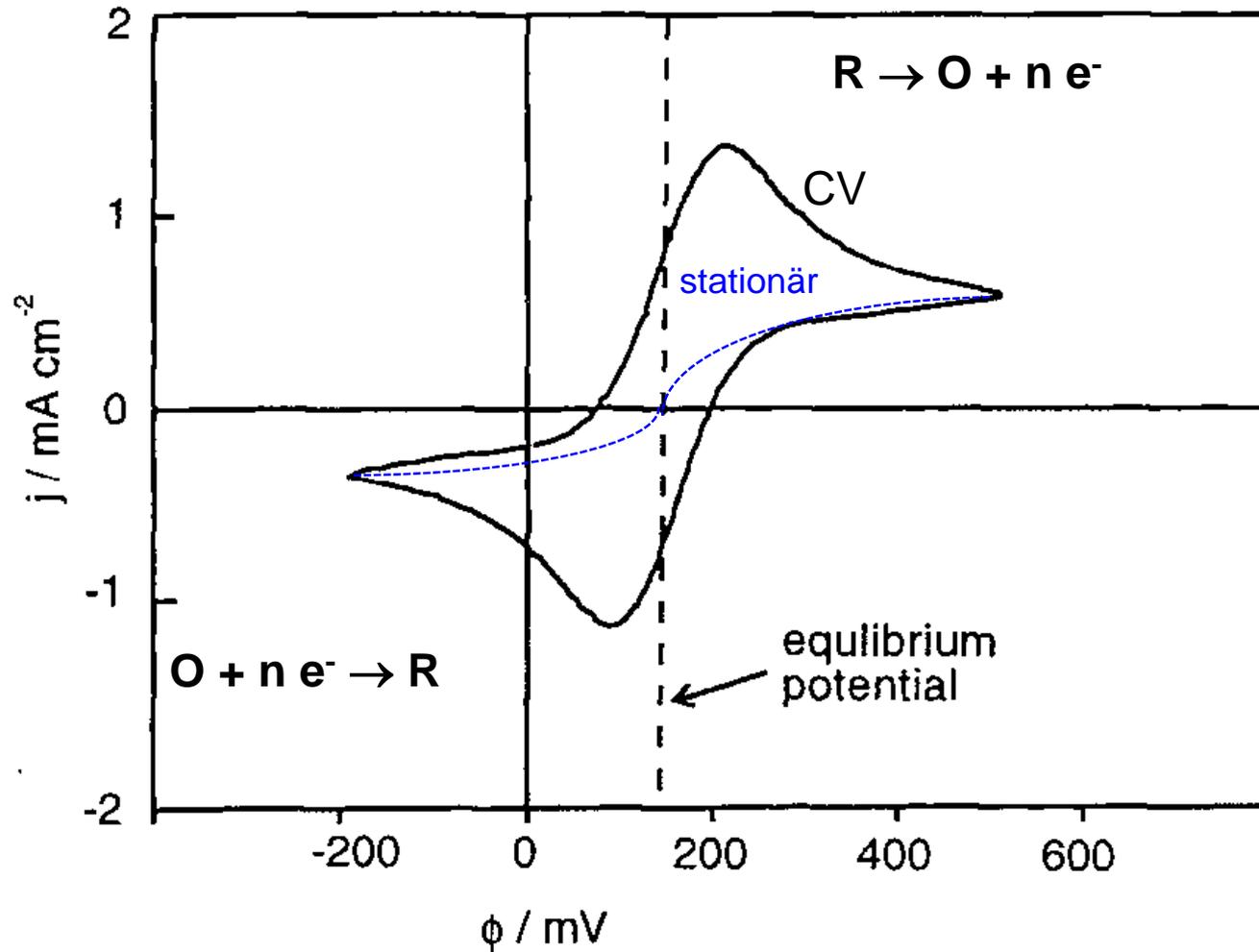


Figure 8.58: Cyclic voltammograms of 1T-TaS₂ in 0.01 M CuSO₄ + 0.01 M H₂SO₄ solution (scan rate 20 mV/sec.)

PhD thesis, S. Dora(2001)

Zyklovoltammetrie faradayscher Prozesse mit Massentransport



Untersuchungen und technische Anwendungen erfordern wohldefinierten (und hohen) Massentransport

Probleme mit Massentransport in Grenzflächenreaktionen

Planare Elektroden in stagnanten Lösungen:

- Dicke der Nernstscheicht schlecht definiert
- Geringe diffusionslimitierte Transportrate

Beispiel: 10^{-3} M Lösung der aktiven Spezies (= Sättigungskonz. für gelöste Gase)

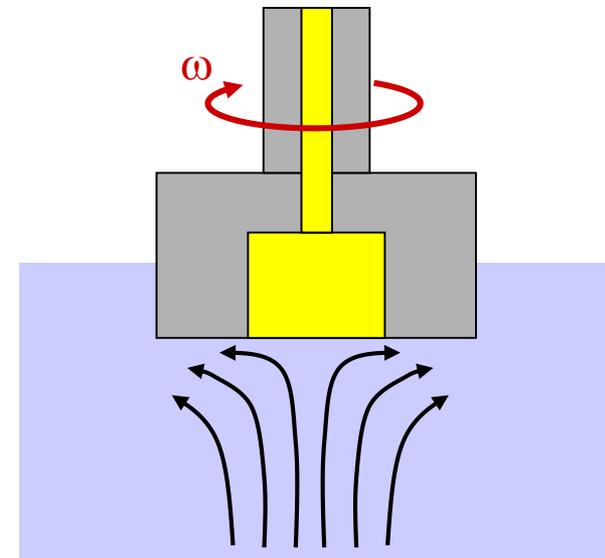
$$\rightarrow j_{diff} = nF \cdot D \cdot \frac{c_0}{\delta_N} = 96485 \frac{C}{Mol} \cdot 10^{-5} \frac{cm^2}{s} \cdot \frac{10^{-3} Mol \cdot dm^{-3}}{0.5mm} \approx 20 \mu A cm^{-2}$$

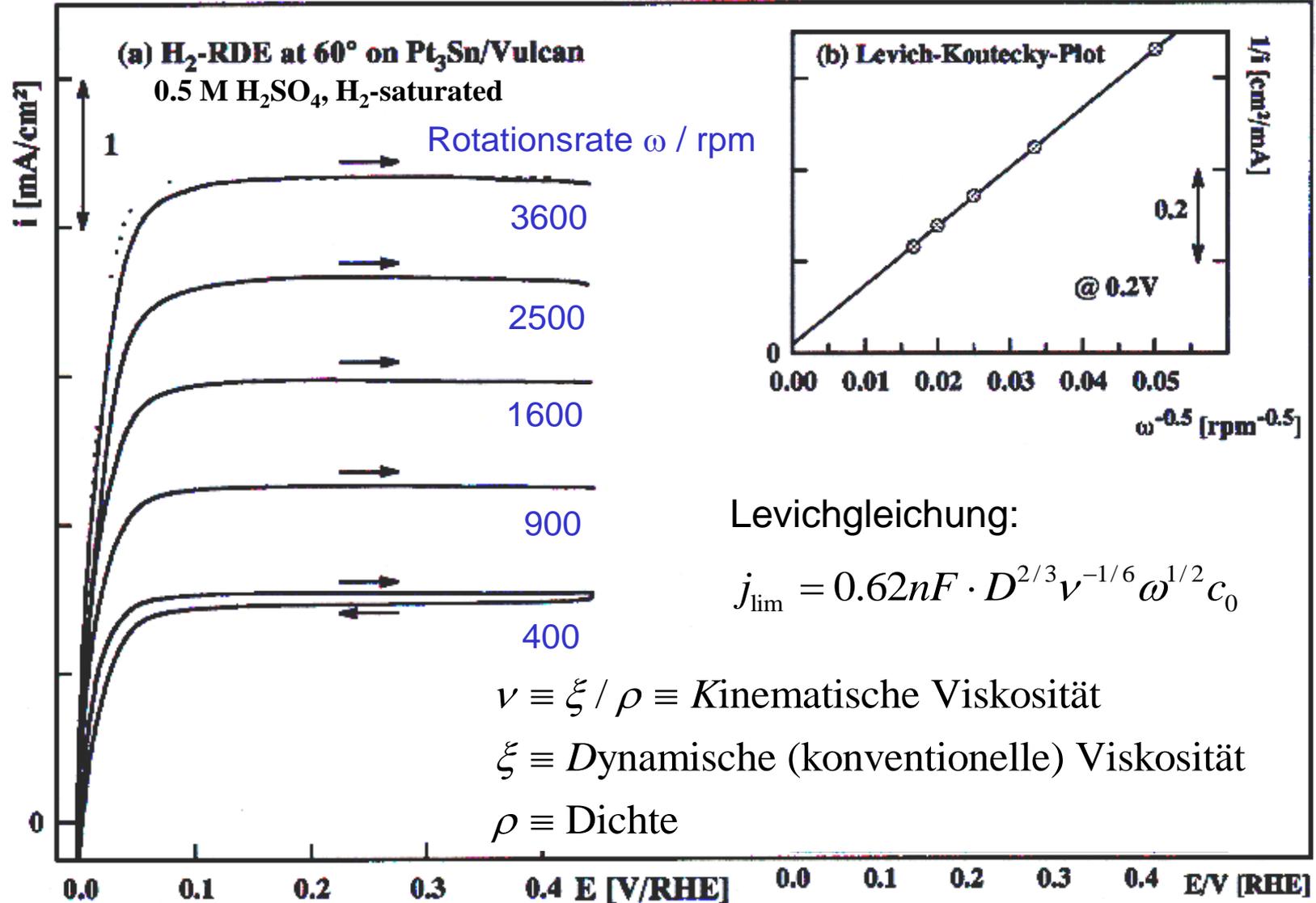
bzw. $j_p \approx 5$ ML/min

Methoden für Messungen unter definierten hydrodynamischen Bedingungen

- Rotierende (Scheiben-, Ring-, Zylinder-) Elektroden
- turbulente Rohrströmung
- Dünnschichtflusszellen
- Mikroelektroden

→ quantitativ berechenbare Transportraten
deutlich erhöhter Massentransport





Spärliche Diffusion

stationäre Bedingungen: $\frac{dc}{dt} = 0 = \frac{d^2c}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dc}{dr}$

Ansatz: $c(r) = A + B \cdot r^\alpha$

in DGL $\rightarrow \alpha = -1$: $c(r) = c_0 + B/r$

Randbedingungen: Reaktionsrate > Diffusionsrate $\rightarrow c(r_0) = 0$

$\rightarrow c(r) = c_0 \cdot (1 - r_0/r)$

Transportrate (Teilchenflussdichte):

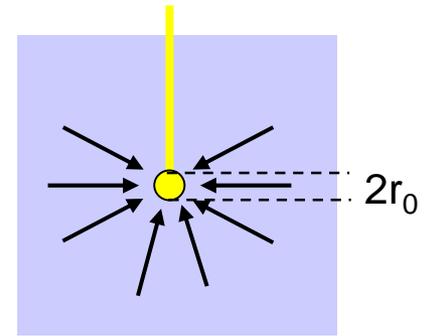
$$j_p(r) = D \frac{dc}{dr} = -D \frac{c_0 r_0}{r^2}$$

Stromdichte = Fluss an Oberfläche:

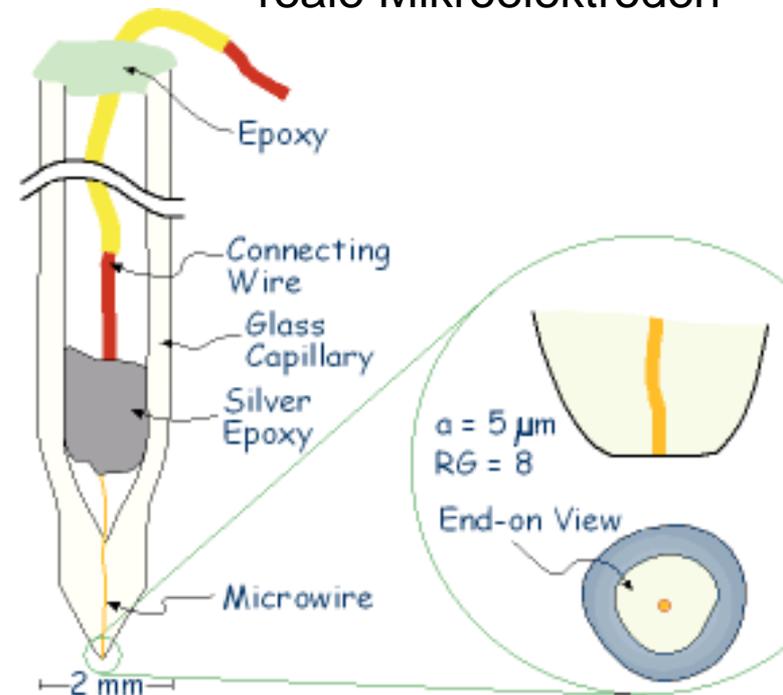
$$j_{diff} = |nF \cdot j_p(r_0)| = nF D \frac{c_0}{r_0}$$

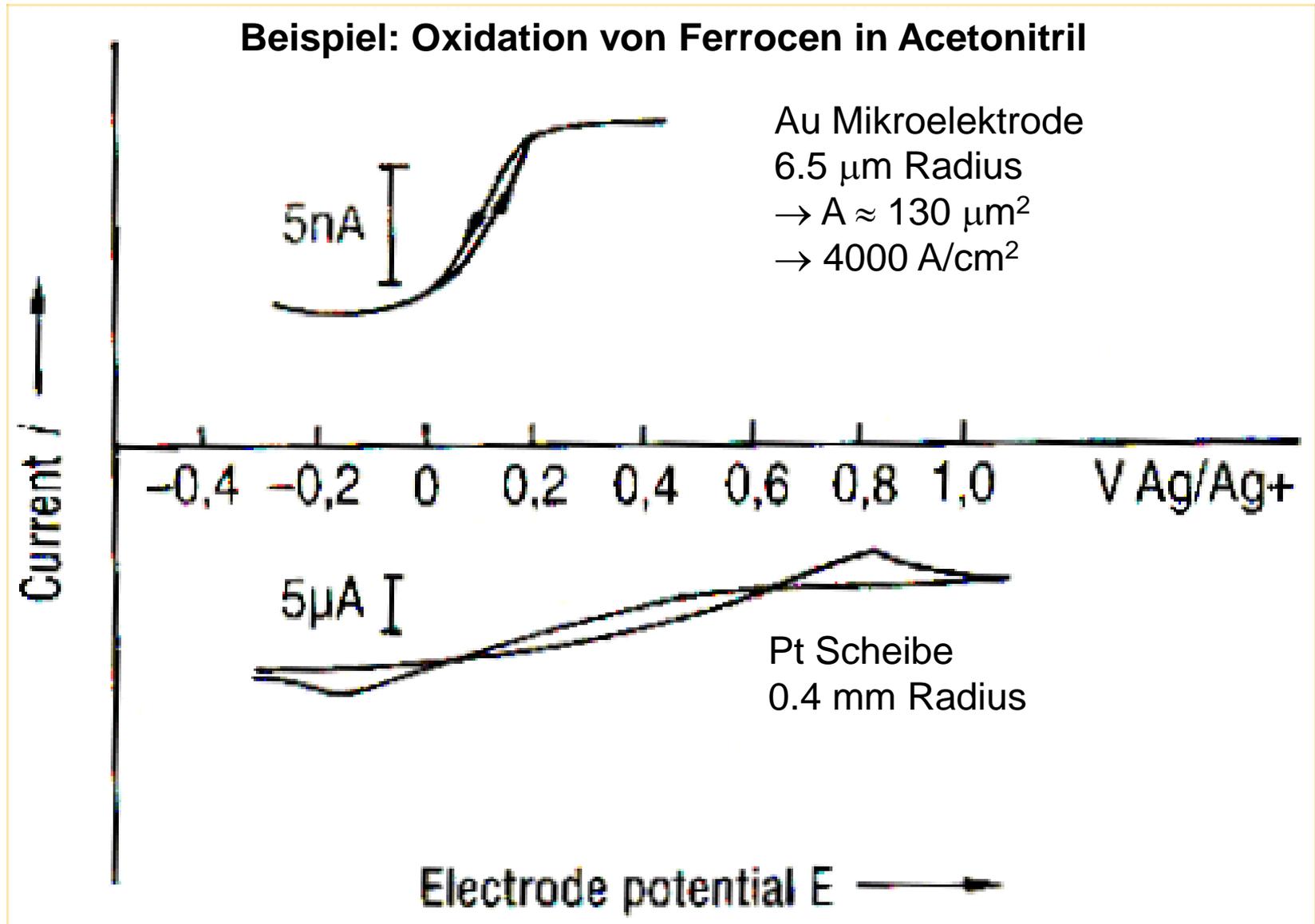
Weitere Vorteile:

- kleines Volumen (\rightarrow Biologie/Medizin)
- kleine Mengen an Reaktanden (\rightarrow Spurenanalyse)
- kleine Ströme (\rightarrow Elektrolyte geringer Leitfähigkeit)

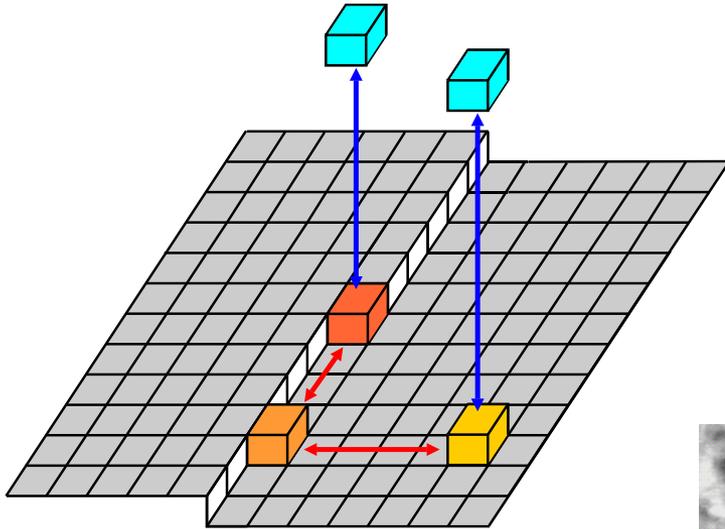


reale Mikroelektroden

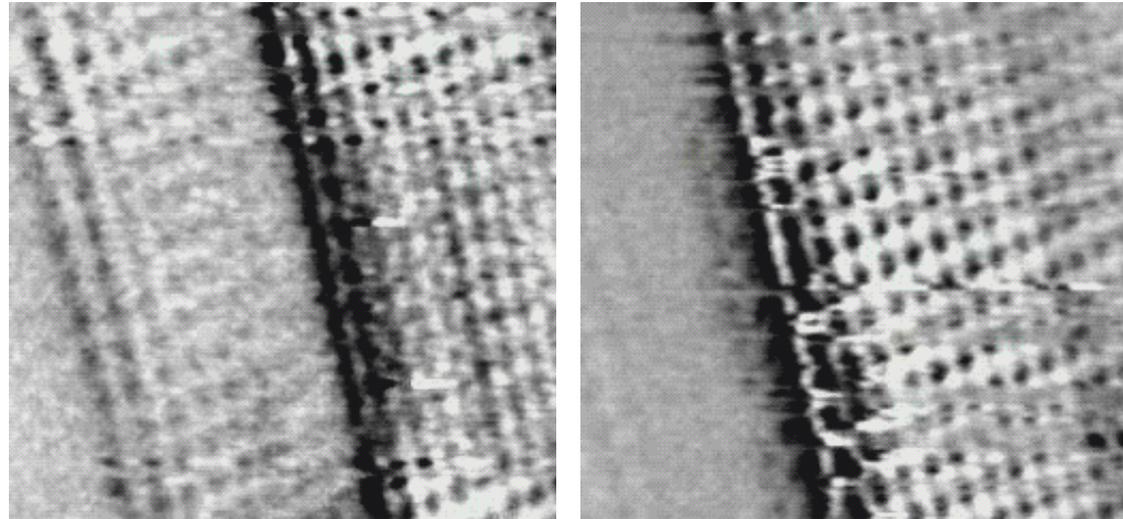




Wachstum/Auflösung an Stufen



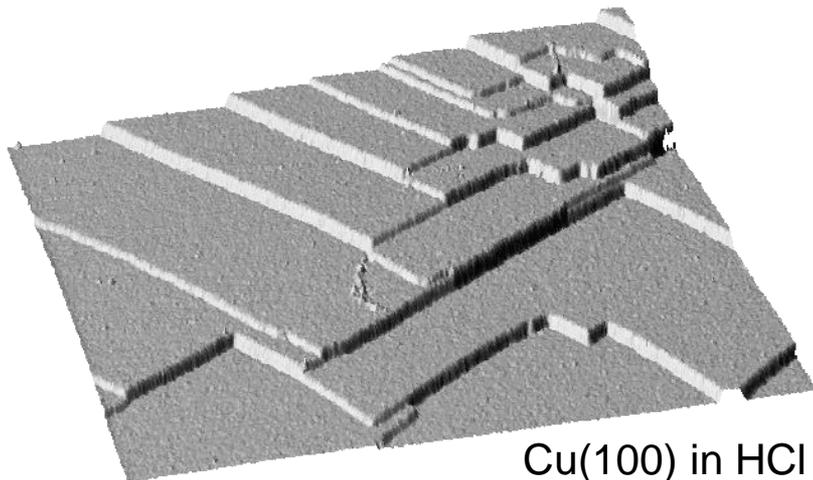
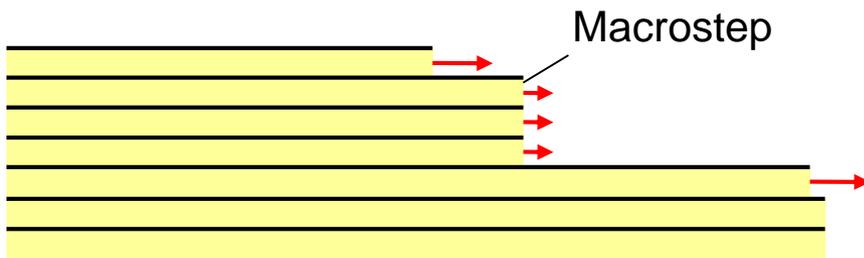
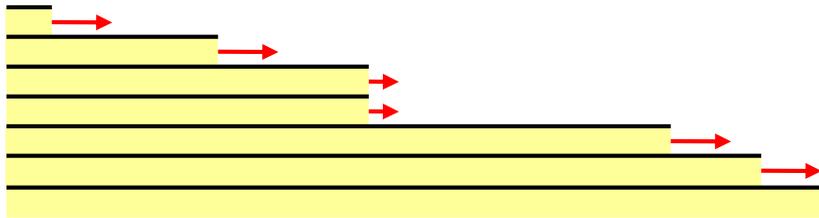
Wachstum/Auflösung von Cu(100) in HCl



STM, 0.01 M HCl, $-0.23 V_{SCE}$

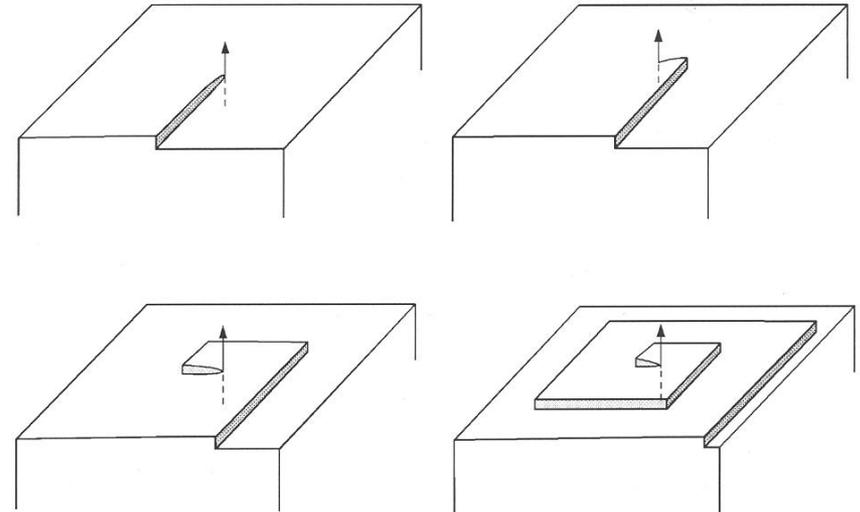
O.M. Magnussen, et al., *Electrochim. Acta*, 46 (2001) 3725

Step bunching

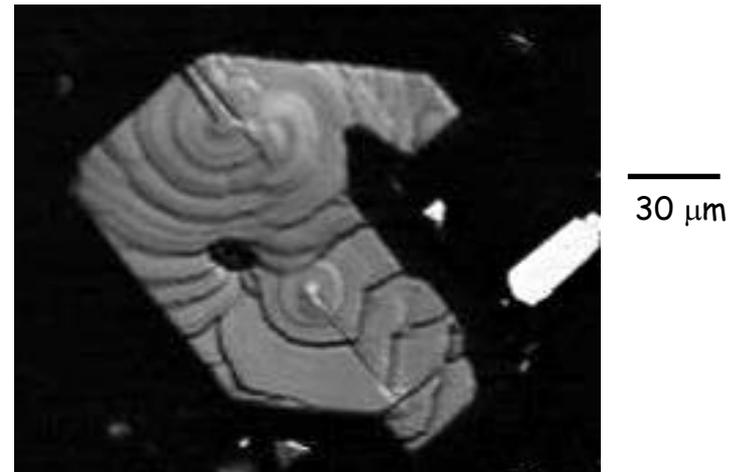


Cu(100) in HCl

Wachstum an Schraubenversetzungen

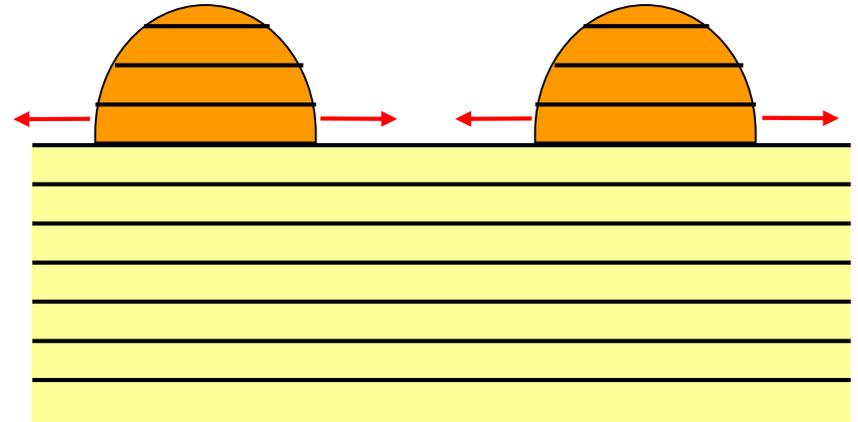
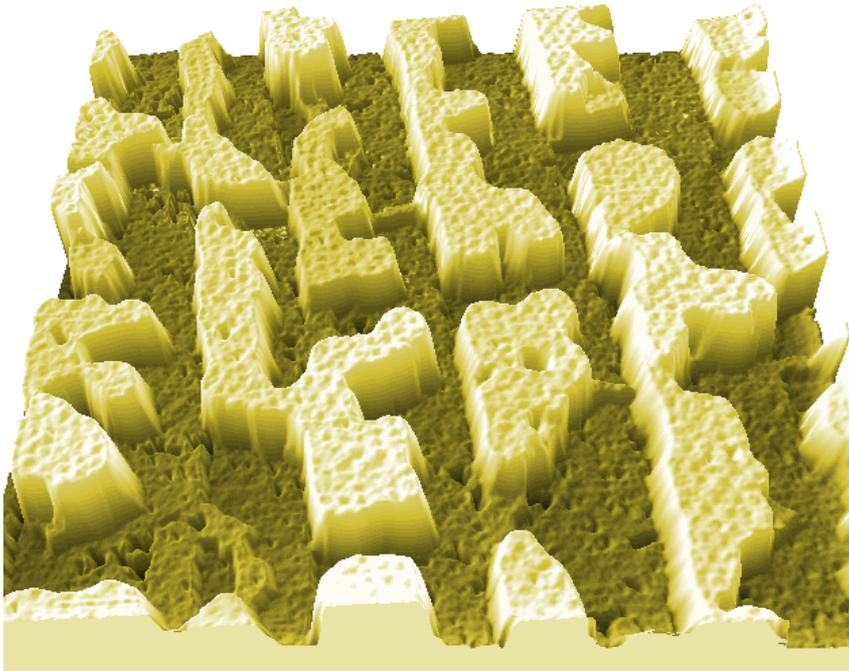


Ag-Macrostep Wachstum



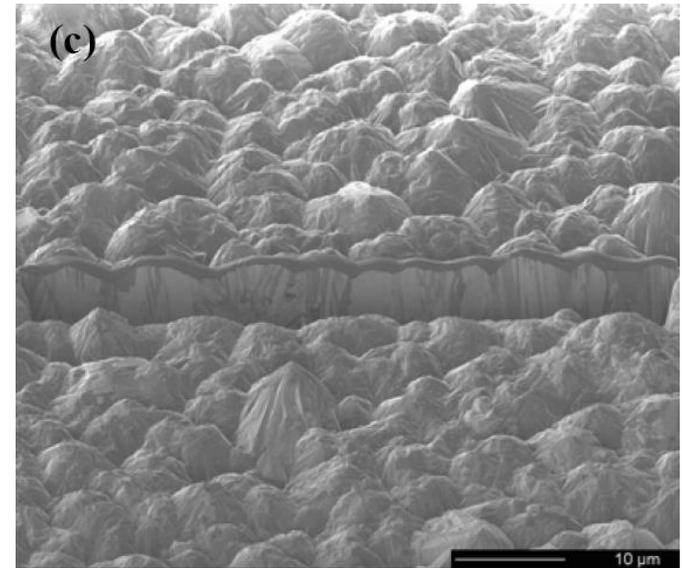
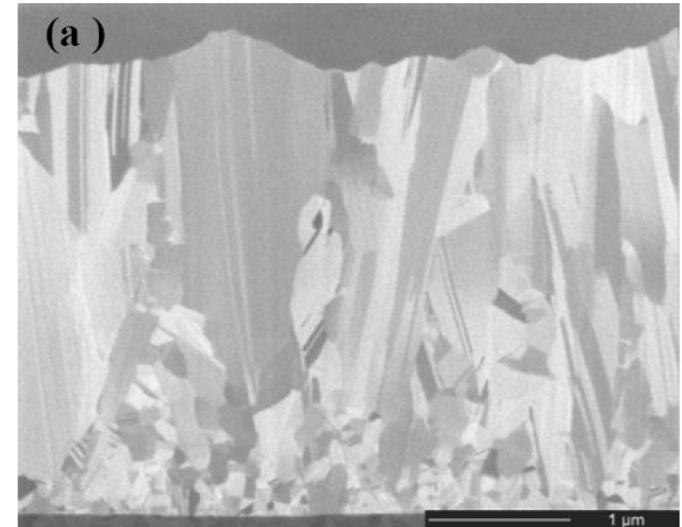
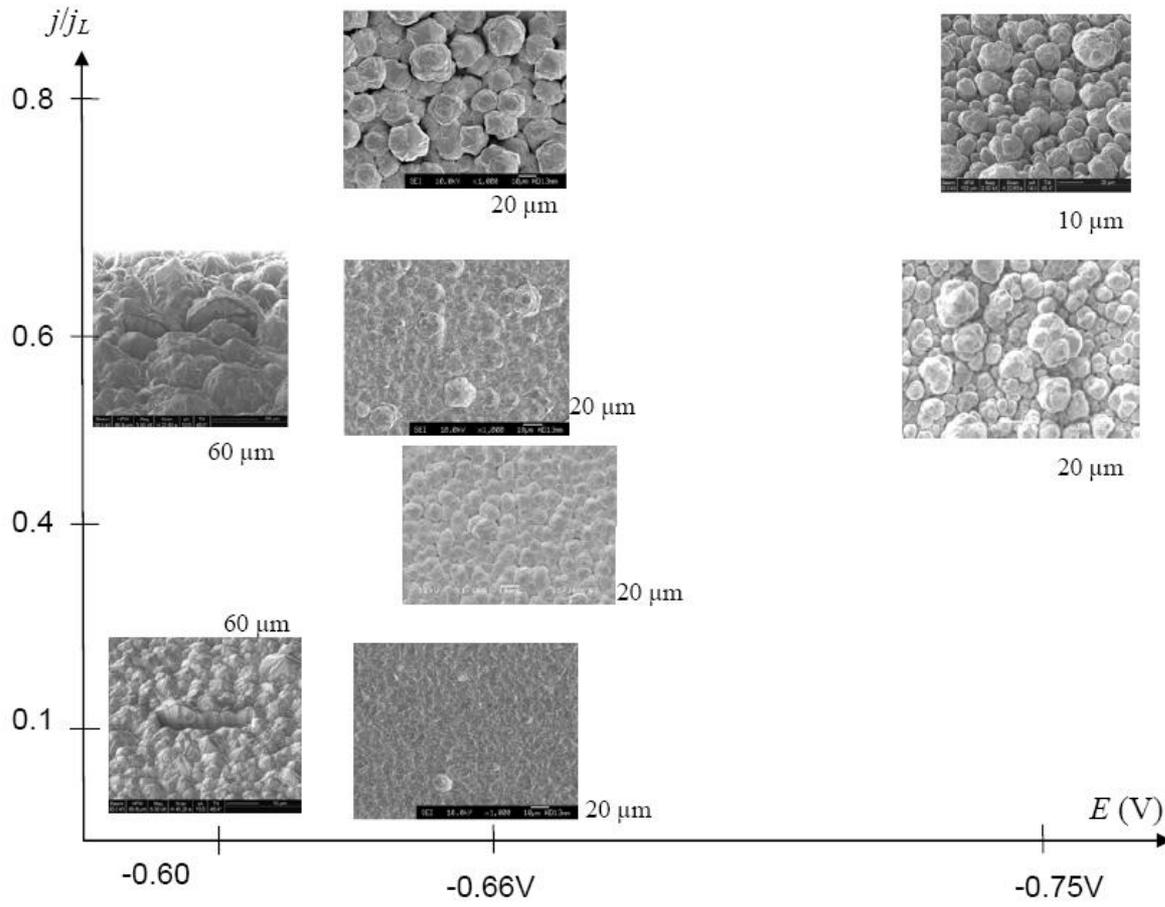
Y. Fukunaka, et al.

Wachstum über Bildung von Kristallisationskeimen

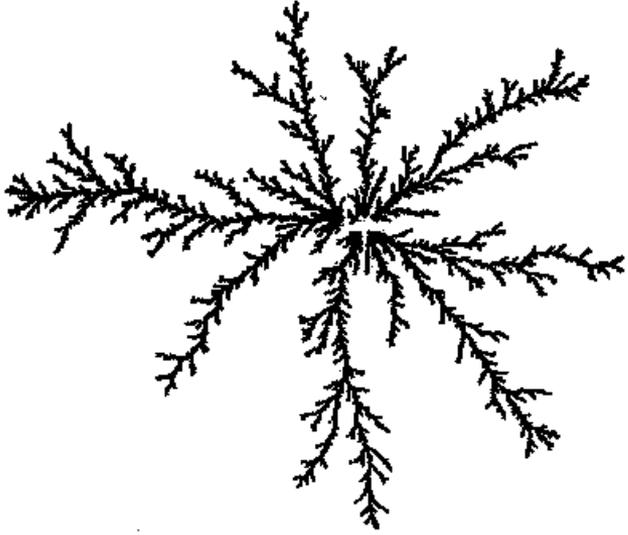


Ni auf Ag(111) (Schichtdicke 3.7 Atomlagen)
E. Sibert, et al., Surf. Sci. (2004)

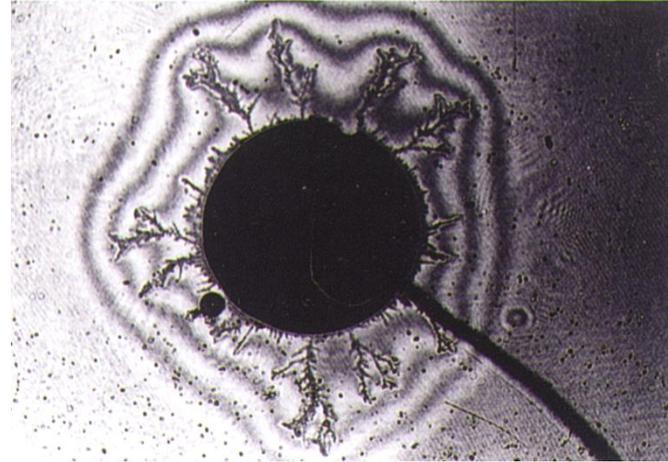
Textur (Mikrostruktur) abgeschiedener Schichten



Dendritisches Wachstum

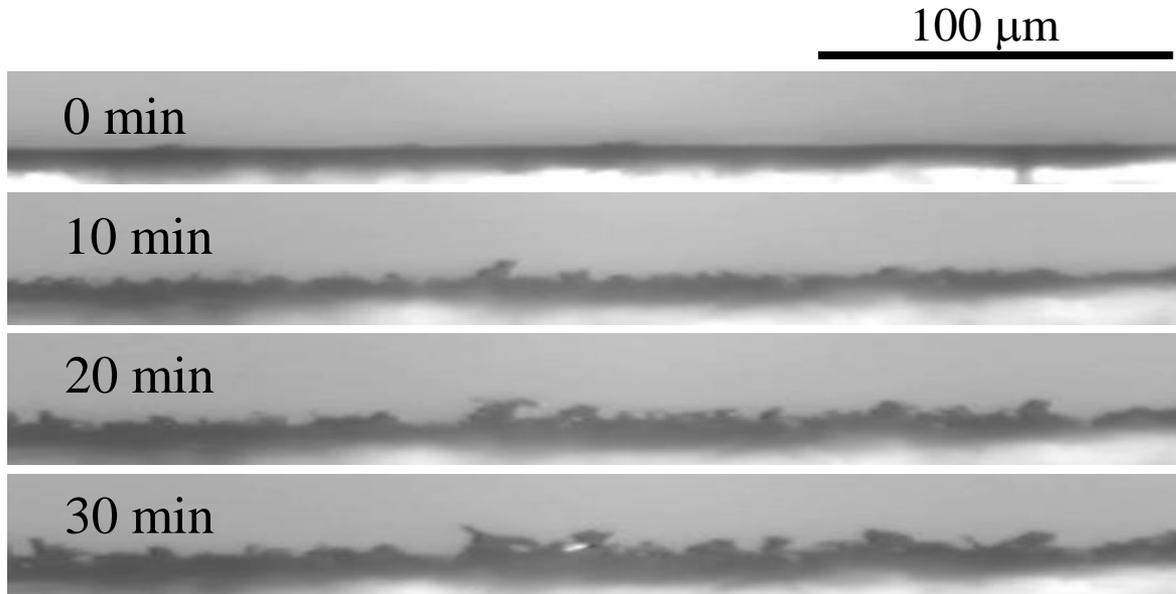


Interferenzmikroskopie



Cu-Abscheidung
Y. Fukunaka et al.





Dendritisches Wachstum

Transient LSCM images of Li dendrite growth
(1.0M LiClO₄, 0.5 mA cm⁻²)

Y. Fukunaka, et al.

Lithium metal dendrites growing through a
polymer electrolyte for battery applications

Image courtesy of G.M. Stone/UC Berkeley and LBNL

