

Transportmechanismen

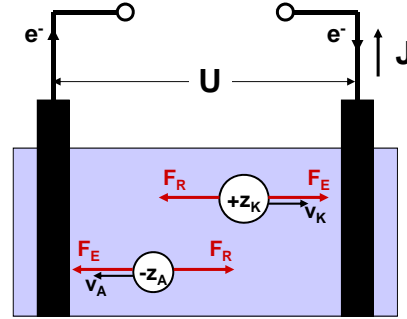
Transportprozesse in Lösungen:

- **Diffusion:**
- dominanter Prozess nahe Grenzfläche
- **Konvektion:**
- dominanter Prozess in Volumen der Flüssigkeit
- **Migration:**
- wichtig falls aktive Spezies in einer Elektrodenreaktion primär für Ladungstransport in Elektrolyt verantwortlich ist
- Mechanismus: Beschleunigung der Ionen in elektrischem Feld, kompensiert durch Stokschens Reibungsterm (ξ : = Viskosität):

$$\vec{F} = \vec{F}_E + \vec{F}_R = ze_0\vec{\varepsilon} - 6\pi\xi r_{ion}\vec{v}_{ion} = 0$$

$$\vec{v}_{ion} = u_{ion} \cdot \vec{\varepsilon};$$

$$\text{Ionenbeweglichkeit } u_{ion} \equiv \frac{ze_0}{6\pi\xi r_{ion}}$$



Nernst'sche Diffusionsschicht

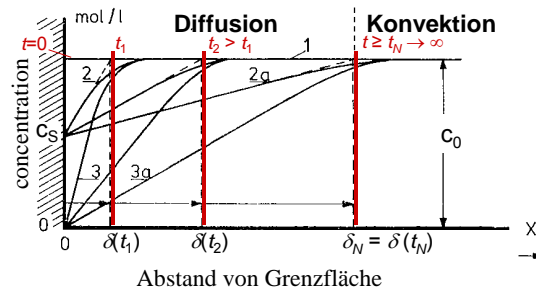
Beginn der Grenzflächenreaktion
→ Verarmung aktiver Spezies nahe Grenzfläche
(„Nernst'sche Diffusionsschicht“)
 $c_S > 0$: reaktionskontrolliert
 $c_S = 0$: diffusionskontrolliert

Stehende Lösung:

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

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

$$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} t_N \approx 1\text{s}$$



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:

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

Diffusionslimitierte Stromdichte:

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

Nernst'sche Diffusionsschicht

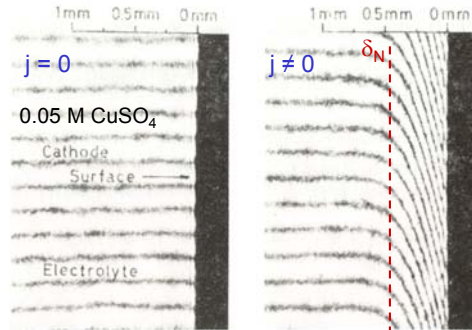
Beginn der Grenzflächenreaktion
 → Verarmung aktiver Spezies
 nahe Grenzfläche
 („Nernst'sche Diffusionsschicht“)
 $c_S > 0$: reaktionskontrolliert
 $c_S = 0$: diffusionskontrolliert

Stehende Lösung:

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

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

$$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} t_N \approx 1 \text{ s}$$



Interferogram während Cu-Abscheidung

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:

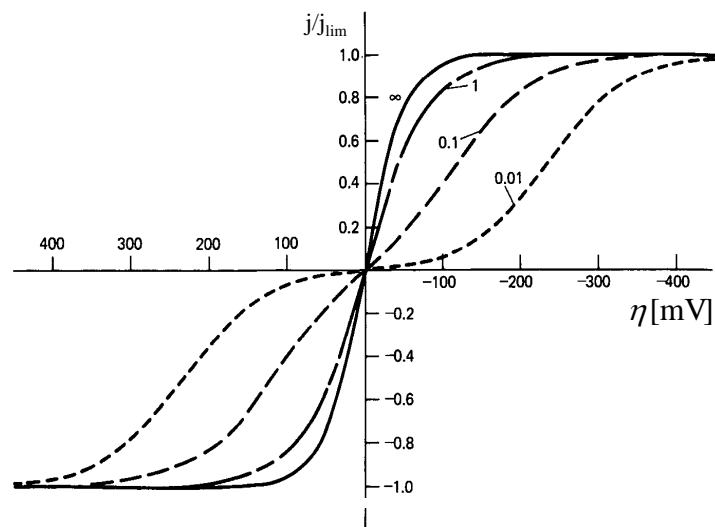
$$j = nF \cdot D \cdot \left(\frac{dc}{dx} \right)_{x=0} = nF \cdot D \cdot \frac{c_0 - c_S}{\delta_N}$$

Diffusionslimitierte Stromdichte:

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

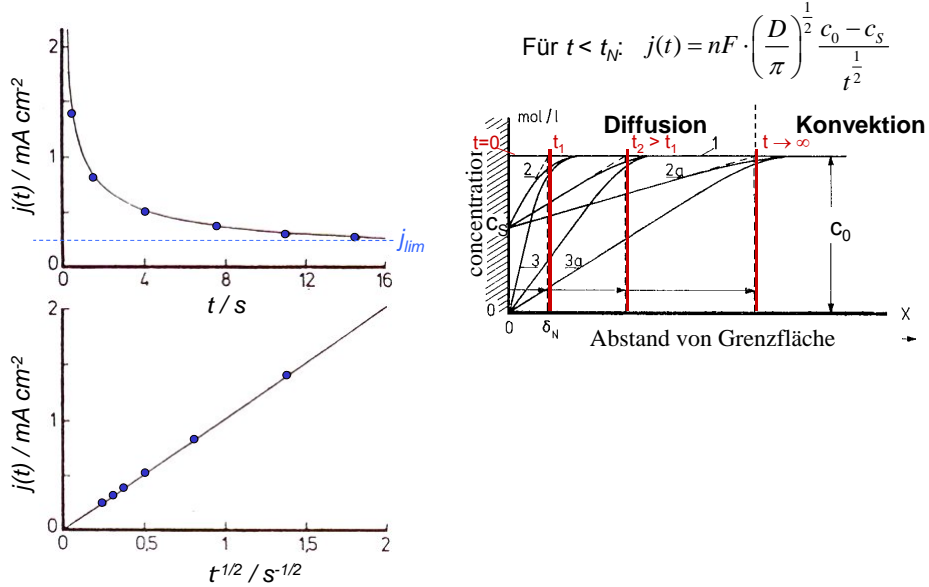
Einfluss des Massentransports auf elektrochemischen Strom

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



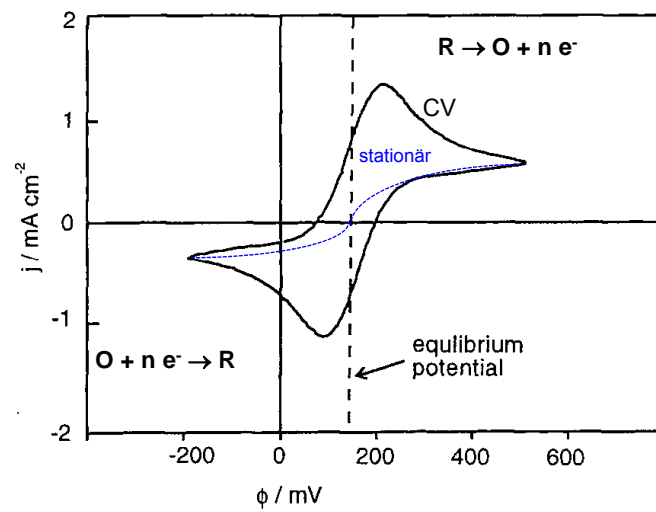
Einfluss des Massentransports auf elektrochemischen Strom

Stromtransiente nach Potentialsprung



Einfluss des Massentransports auf elektrochemischen Strom

Zyklovoltammetrie faradayscher Prozesse mit Massentransport



Kontrollierte Konvektion

Untersuchungen und technische Anwendungen erfordern wohldefinierten (und hohen) Massentransport

Probleme mit Massentransport in Grenzflächenreaktionen

Planare Elektroden in stagnanten Lösungen:

- Dicke der Nernstschicht schlecht definiert
- Geringe diffusionslimitierte Transportrate

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

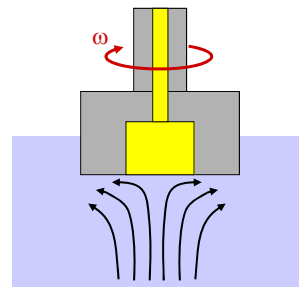
$$\rightarrow j_{diff} = nF \cdot D \cdot \frac{c_0}{\delta_N} = 96485 \frac{C}{Mol} \cdot 10^{-5} \frac{cm^2}{s} \cdot \frac{10^{-3} Mol \cdot dm^{-3}}{0.5mm} \approx 20 \mu A cm^{-2}$$

bzw. $j_p \approx 5$ ML/min

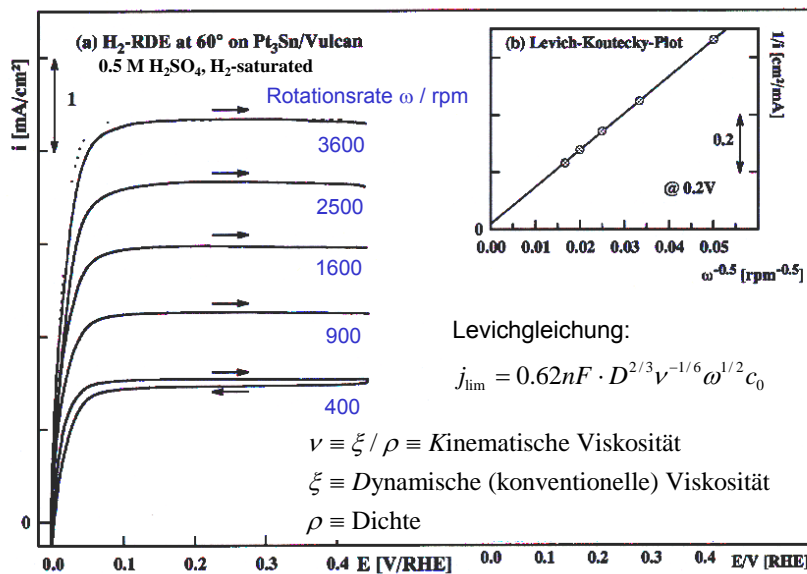
Methoden für Messungen unter definierten hydrodynamischen Bedingungen

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

→ quantitativ berechenbare Transportraten
deutlich erhöhter Massentransport



Rotierende Scheibenelektrode



T Schmidt, Doktorarbeit, Universität Ulm (2000)

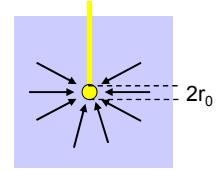
Mikroelektroden

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):

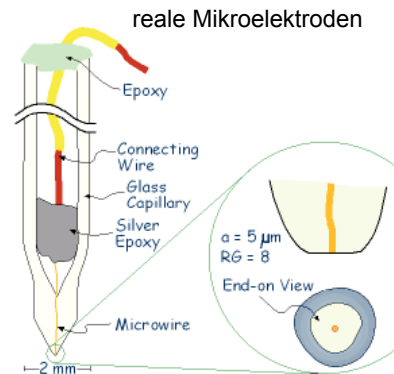
$$j_p(r) = D \frac{dc}{dr} = -D \frac{c_0 r_0}{r^2}$$

Stromdichte = Fluss an Oberfläche:

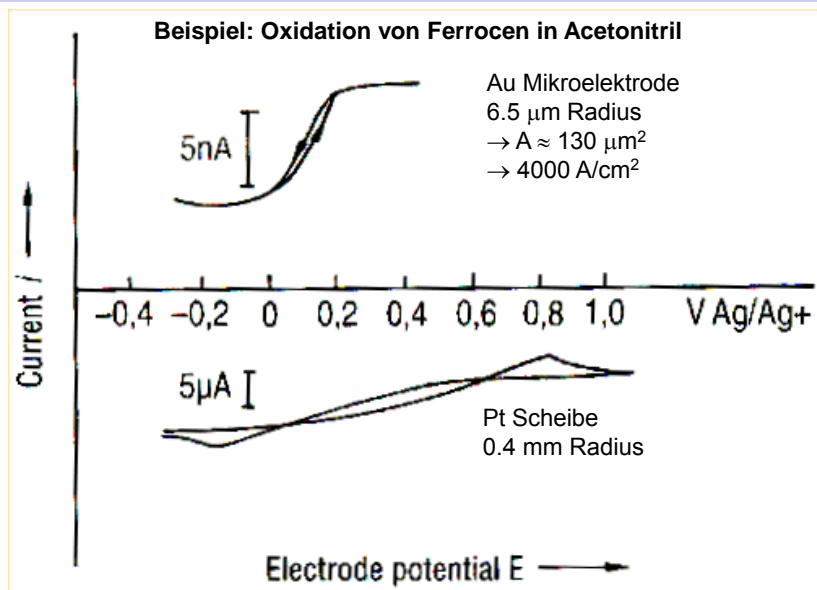
$$j_{diff} = |nF \cdot j_p(r_0)| = nF D \frac{c_0}{r_0}$$

Weitere Vorteile:

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



Mikroelektroden



R.M. Wightman and D.O. Wipf, in: Electroanal Chem. 15, AJ Bard (Ed.), Dekker