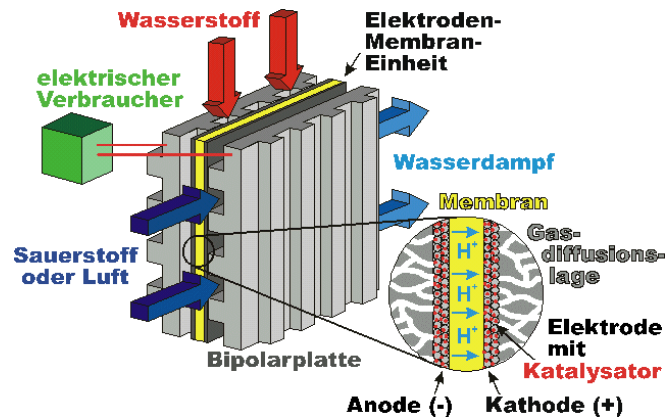


## Inner-sphere Elektronentransfer und Ionentransfer

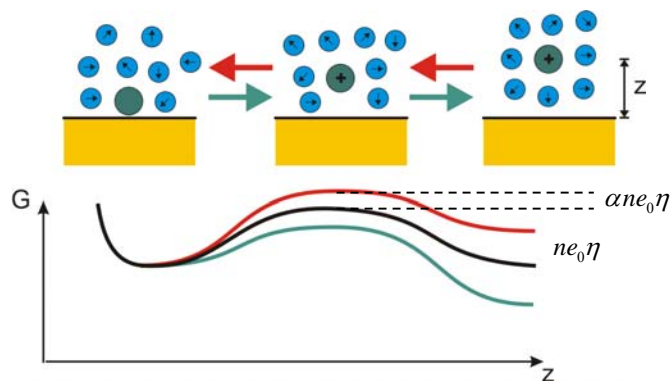
### Themen:

- Mechanismen
- Elektrokatalyse
- Beispiel: Brennstoffzellenreaktionen



## Ionentransfer

Ionentransfer erfordert (teilweise) Entfernung der Solvathülle des Ions, parallel zur Annäherung des Ions zur Oberfläche.



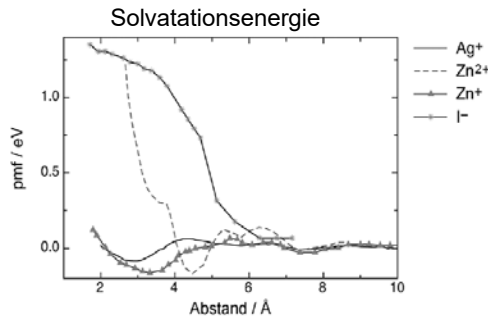
→ (modifizierte) Butler-Volmer Gleichung:

- Systemkoordinate: Ionenbewegung  $\perp$  Oberfläche
- Tunnelprozesse vernachlässigbar
- weniger symmetrisch als outer sphere Elektronentransfer:  $\alpha \neq \frac{1}{2}$
- temperaturabhängig:  $\alpha = \alpha(T)$

## Ionentransfer

### Kombiniertes quantenchemisches Modell von Ionentransfer:

- quantenchemische Berechnung der Ion-Metall Wechselwirkung
- molekulardynamische Simulation der Ion-Solvent Wechselwirkung

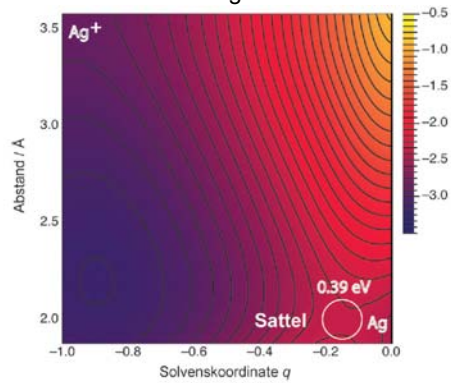


Geringe Barriere für Transfer kleiner einwertiger Ionen wegen:

- guter Solvatisierung bis nahe der Oberfläche (Minimum in Energie!)
- starke langreichweitige Wechselwirkung von Ag 5s Orbital mit Ag sp-Band

Zweiwertige Ionen:

- mehrere e<sup>-</sup> Transferschritte, hohe Barriere



**Abbildung 2.** Reaktionsfläche der freien Energie für die Abscheidung von Silber als Funktion des Abstandes von der Elektrode und der Solvenskoordinate  $q$ . Die Rechnungen wurden für das Gleichgewichtspotential der Gesamtreaktion durchgeführt, also für das Gleichgewicht mit der Halbkristalllage. Alle Energien sind in eV angegeben.

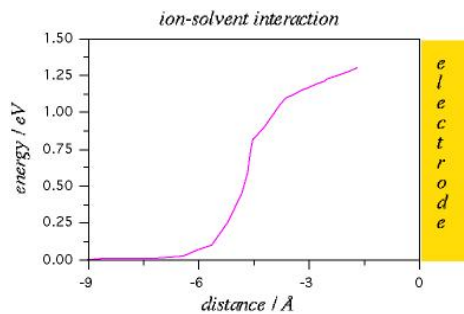
L.C.M. Pinto et al., *Angew. Chem.* 2013, 125, 8037

## Protonentransfer

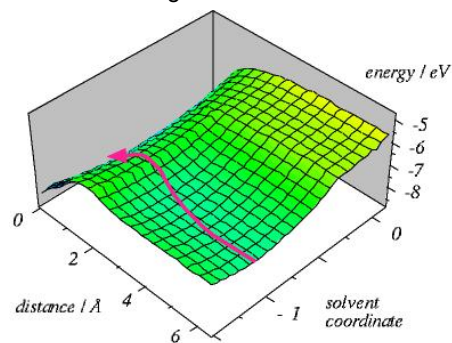
### Kombiniertes quantenchemisches Modell von Protonen- und Elektronentransfer:

- quantenchemische Berechnung der Ion-Metall Wechselwirkung
- molekulardynamische Simulation der Ion-Solvent Wechselwirkung

Energieerhöhung aufgrund des Aufbrechens der Solvathülle:

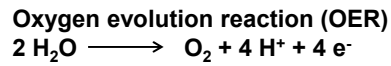
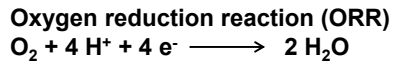
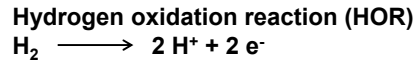
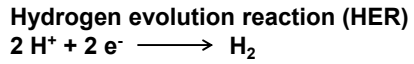


Potentialenergiefläche:



M.Koper, W.Schmickler, in: *Frontiers of Electrochemistry*, ed. by J.Lipkowski and P.N.Ross, VCH, 1998.  
O.Pecina and W.Schmickler, *Chem.Phys.* 252 (2000) 349.

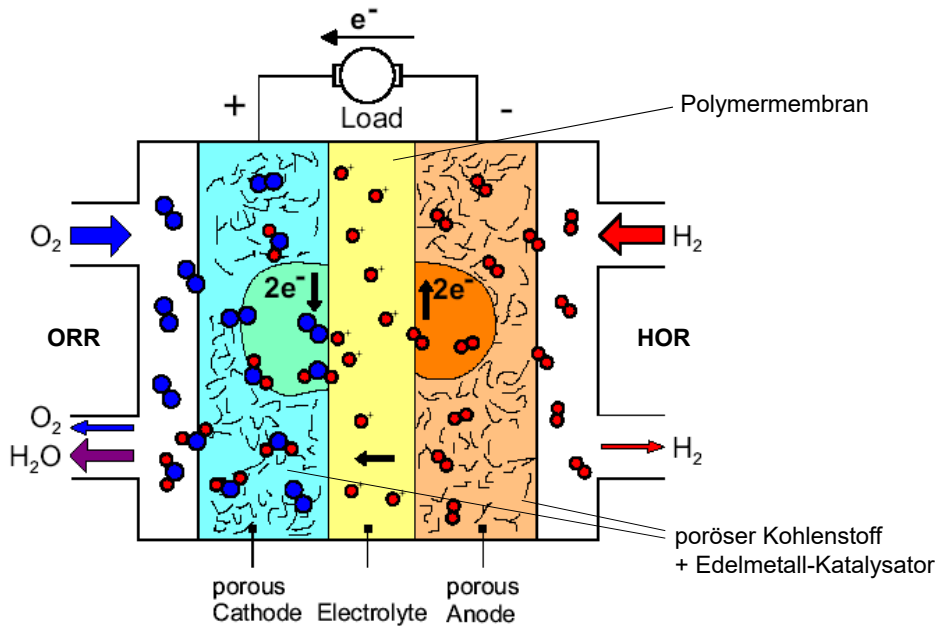
## Wasserstoff- und Sauerstoffelektrodenreaktion



Wichtig z.B. in:

- Elektrolyse
- (photochemische) Wasseraufspaltung
- Brennstoffzellen
- Metall-Luft Batterien
- Korrosion

## Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) Brennstoffzelle



## Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) Brennstoffzelle

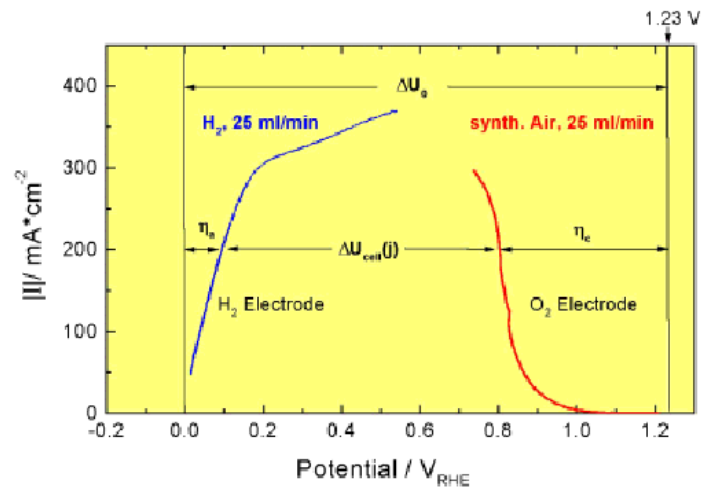
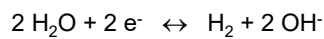
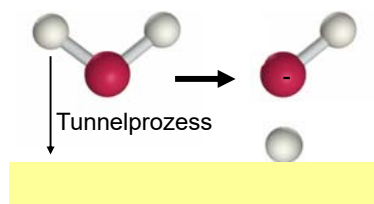


Fig. 2 The dependence of the current density versus potential for anode and cathode reaction. Measured potential dependence regarding hydrogen oxidation and oxygen reduction from air in a membrane electrode assemblie (MEA). Electrolyte: Nafion 117, Pt/C-catalysts.

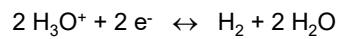
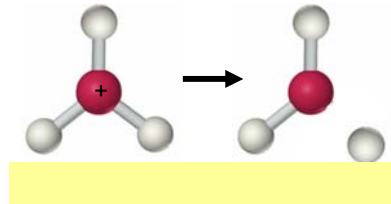
L.Carrette, K.A.Friedrich, U.Stimming, *Fuel Cells* 1, 5 (2001).

## Protonentransfer (HOR/HER)

Alkalischer Elektrolyt:



Saurer Elektrolyt:



- Protonentunneln (über  $\approx 0.5 \text{ \AA}$ ) + Reorganisation  
→ Butler-Volmer Gleichung nicht notwendig gültig
- Phänomenologisch:  $|\eta| = a + b \cdot \log |j|$  („Tafel Verhalten“)

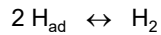
## Elektrodenreaktionen in PEM Brennstoffzellen

Mechanismen (in saurem Elektrolyten) für

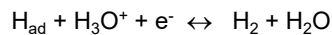
Wasserstoff-Oxidation/-Entwicklung:

(abh. von Elektrodenmetall)

• Volmer-Tafel Mechanismus:



• Volmer-Heyrowsky Mechanismus:



## Wasserstoff-Oxidation

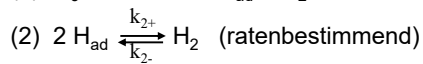
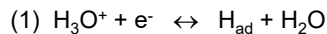
Komplexe Kinetik von Elektrodenreaktionen mit mehreren nachfolgenden (oder parallelen) Elementarschritten ( $\neq$  Butler-Volmer)

Wichtiger Fall:

stationäre Geschwindigkeit der Gesamtreaktion

→ bestimmt durch Rate des langsamsten („ratenbestimmenden“) Schritts

**Beispiel: Wasserstoff-Oxidation gemäß Volmer-Tafel Mechanismus**



Gleichgewichtsbedeckung  $\theta$  der Oberfläche durch  $\text{H}_{\text{ad}}$  (Langmuir-Isotherme):

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K \equiv K_0 \cdot \exp(-F\eta/RT)$$

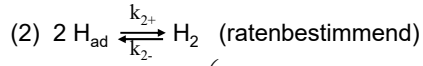
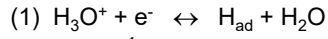
Reaktionsrate bestimmt durch  $\text{H}_{\text{ad}}$  Rekombination:  $j = Fk_{2+}\theta^2 - Fk_{2-}c_{\text{H}_2}(1-\theta)^2$

Am Gleichgewichtspotential ( $K=K_0$ ):  $k_{2+}\theta^2 = k_{2-}c_{\text{H}_2}(1-\theta)^2 \rightarrow k_{2+}K_0^2 = c_{\text{H}_2}k_{2-}$

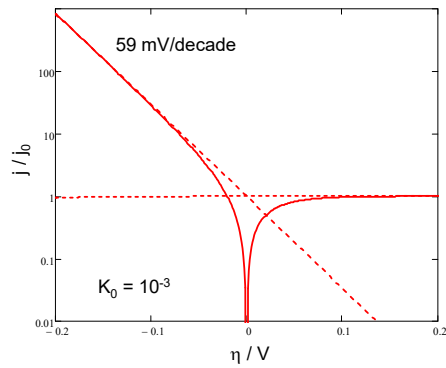
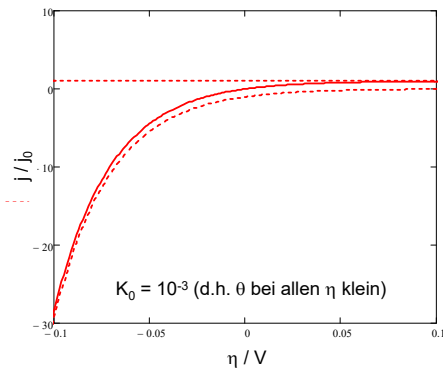
$$\rightarrow j = Fk_{2+}K_0^2 \left( \frac{\exp(-2F\eta/RT)}{[1 + K_0 \exp(-F\eta/RT)]^2} - \frac{1}{[1 + K_0 \exp(-F\eta/RT)]^2} \right)$$

## Wasserstoff-Oxidation

### Beispiel: Wasserstoff-Oxidation gemäß Volmer-Tafel Mechanismus



$$j = Fk_{2+}K_0^2 \left( \frac{\exp(-2F\eta/RT)}{[1 + K_0 \exp(-F\eta/RT)]^2} - \frac{1}{[1 + K_0 \exp(-F\eta/RT)]^2} \right)$$

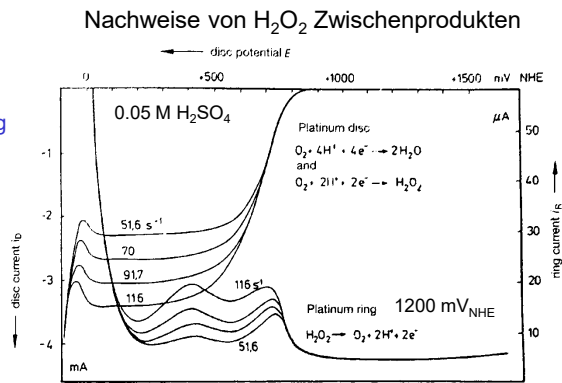
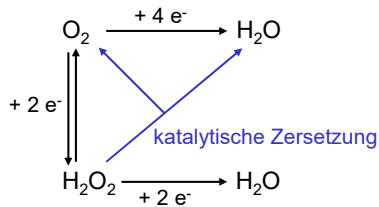
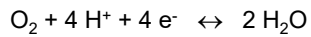


## Elektrodenreaktionen in PEM Brennstoffzellen

### Mechanismen (in saurem Elektrolyten) für

#### Sauerstoff-Reduktion:

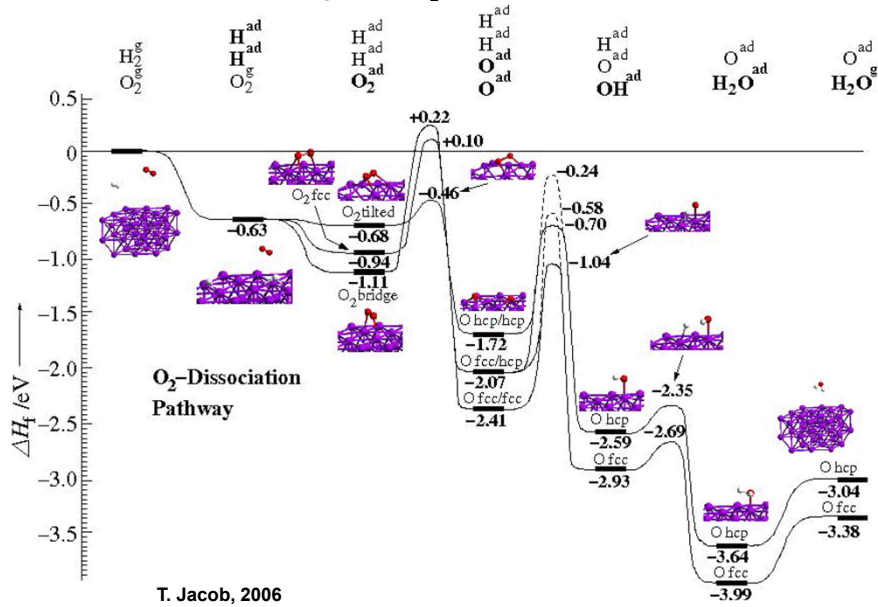
Gesamtreaktion:



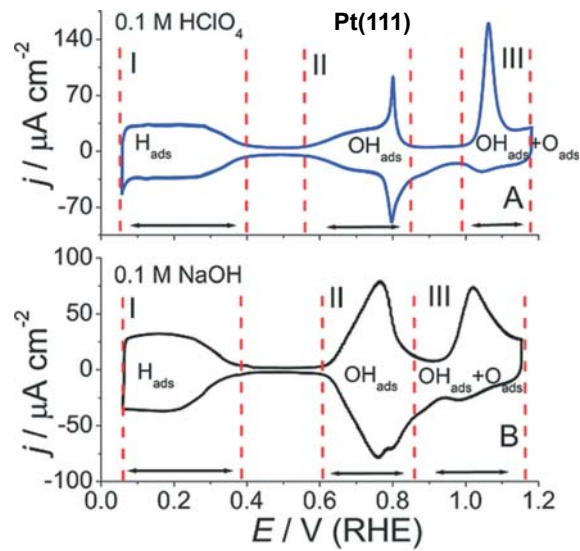
Hamann/Vielstich

## Sauerstoff-Reduktion

Beispiel: DFT-Rechnungen zur O<sub>2</sub>-Reduktion auf Pt(111)



## H- und O-Adsorption auf Pt



A.M. Gomez-Marrin, R. Rizo, and J.M. Feliu, Catal.Sci.Technol. 4 (2014), 1685

## Abhängigkeit vom Elektrodenmaterial

### Einfluss der Metallspezies des Katalysators

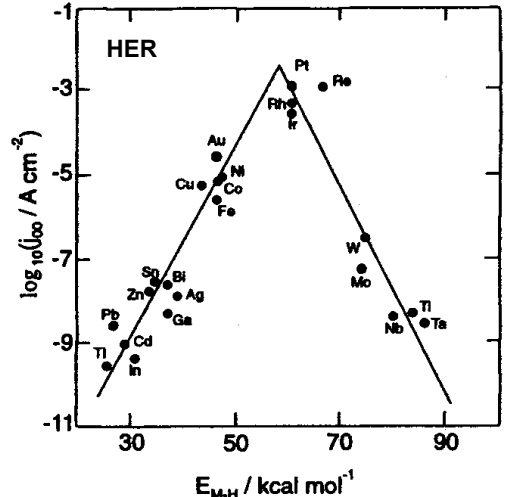
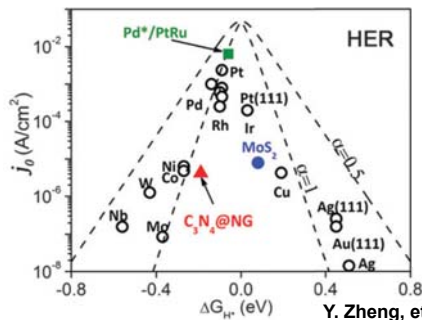
über freie Adsorptionenthalpie:

$\Delta G_{ad}$  klein  $\rightarrow v_{ad}$  klein

$\Delta G_{ad}$  groß  $\rightarrow v_{des}$  klein

$\rightarrow$  max. Reaktionsgeschwindigkeit bei mittleren  $\Delta G_{ad}$

$\rightarrow$  Pt ist bester Katalysator für Oxidation von reinem  $H_2$



S. Trasatti, J. Electroanal. Chem. 39, 163 (1972).

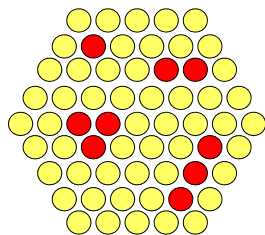
Y. Zheng, et al., Nat. Commun. 5, 3783 (2014)

## Bimetallische Katalysatoren

### Vorteil

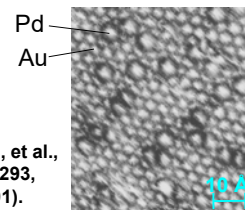
höherer Stabilität gegenüber „Vergiftung“ (z.B. durch CO)

$\rightarrow$  besser geeignet für technische Anwendungen

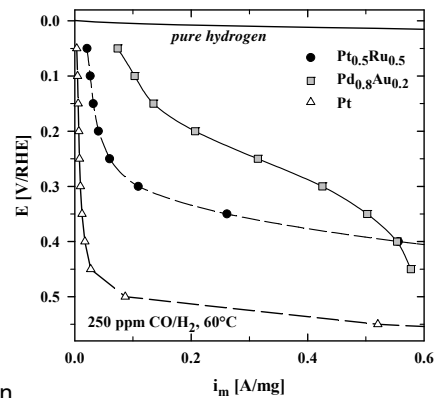


### Ursachen

- **Ensemble-Effekte:**  
Adsorbatspezifische Reaktionsplätze
- **Liganden-Effekte:**  
Eigenschaften durch Nachbarn modifiziert
- **Elektronische Effekte:**  
Eigenschaften durch Unterlage modifiziert
- **Bifunktionalität:**  
Teilreaktionen an unterschiedlichen Plätzen



F. Maroun, et al.,  
*Science* 293,  
1811 (2001).



T. Schmidt, Dissertation (2000)

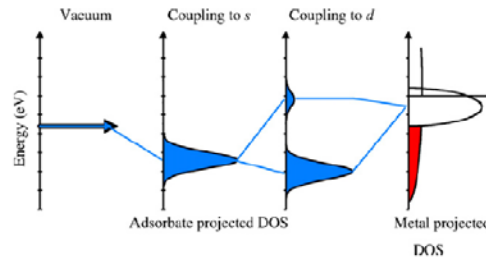


## Ligandeneffekte: d-Band Modell

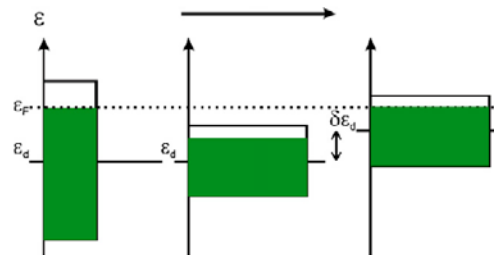
Unterschiede in Bindungsenergie eines Adsorbats für verschiedene Metalle:

$$\Delta E = \Delta E_s + \Delta E_d \approx \Delta E_d$$

Kopplung Adsorbat d-Band  
abhängig von d-Band  
Zustandsdichte (insbes.  
energetische Lage des d-Bands)



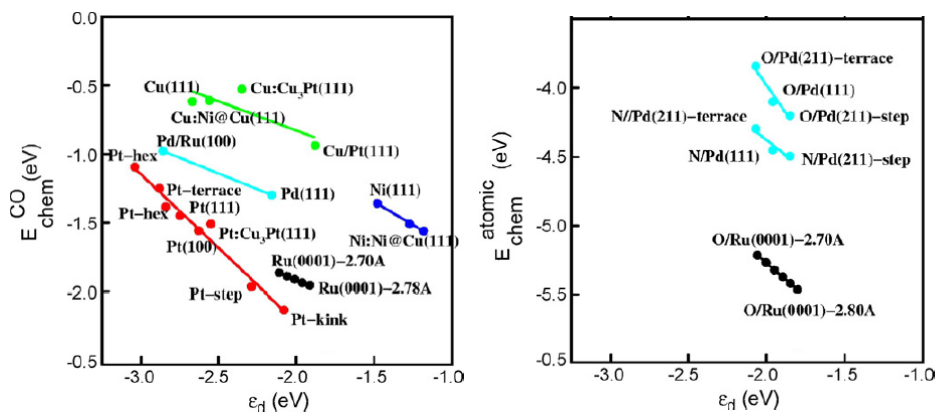
Änderung der Breite des d-Bands  
(z.B. durch Gitterdehnung)  
→ Verschiebung der d-Band  
Position, da Besetzung der  
Elektronen im Band erhalten bleibt.



T. Bligaard, J.K. Nørskov, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 5512

## Ligandeneffekte: d-Band Modell

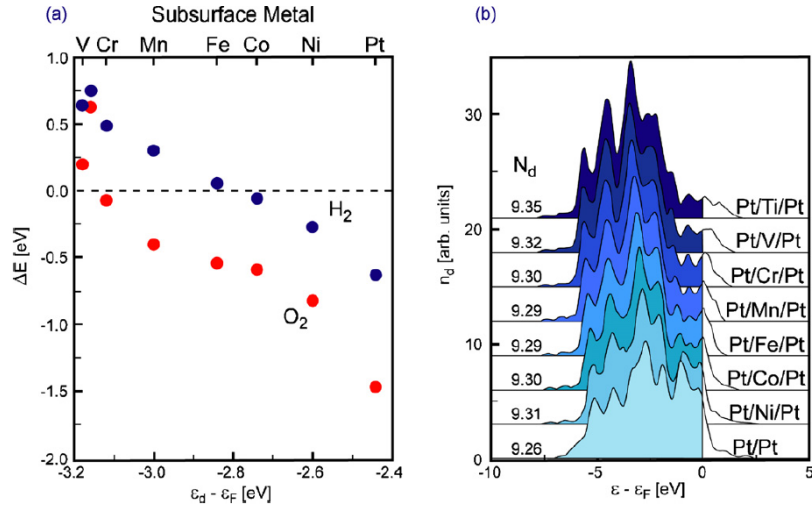
Korrelation d-Band Center zu Adsorptionenergie



T. Bligaard, J.K. Nørskov, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 5512

## Ligandeneffekte: d-Band Modell

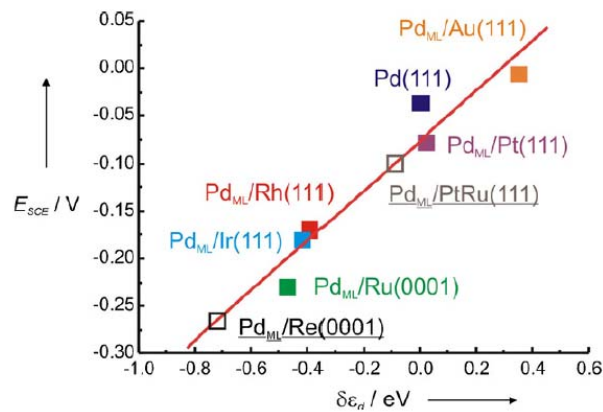
Korrelation d-Band Center zu O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> Adsorption für Sandwichsysteme



J.R. Kitchin, et al., J. Chem. Phys. 120 (2004) 10240

## Ligandeneffekte: d-Band Modell

Korrelation d-Band Center zu H Adsorption für Pd Monolagen auf verschiedenen Substraten

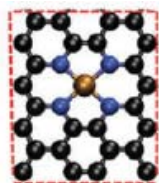


L.A. Kibler, et al., Angew. Chem. Int. Ed. 44 (2005) 2080

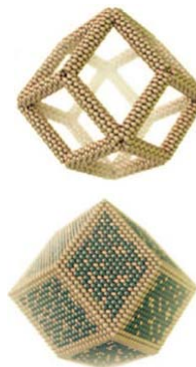
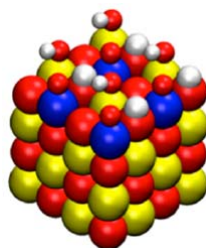
## Aktuelle Entwicklungen in der Elektrokatalyse

Neue Katalysatoren für OER/ORR:

- Erhöhung der Reaktivität und Stabilität der Partikel
- Minimierung des Pt Gehalts
  - bimetallische Partikel
  - Core-Shell Partikel
- edelmetalfreie Katalysatoren
  - Übergangsmetalloxide
  - Graphen-basierte Materialien



b) Cell B



Y. Jiao, et al., Chem. Soc. Rev., 2015, 44, 2060