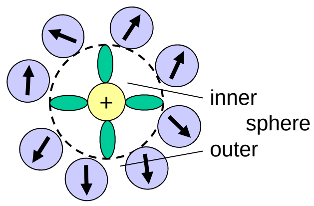
Elektrochemische Grenzflächenprozesse

Ladungstransfer an elektrochemischen Grenzflächen:



- **„Outer sphere" Elektronentransfer:**
  - keine Bildung/Brechung chemischer Bindungen
  - Transfer über Tunnelprozess
  - theoretisch gut beschrieben
  - Beispiele: $[Ru(NH_3)_6]^{2+} \leftrightarrow [Ru(NH_3)_6]^{3+} + e^-$
    $[Fe(H_2O)_6]^{2+} \leftrightarrow [Fe(H_2O)_6]^{3+} + e^-$

- **„Inner sphere" Elektronentransfer:**
  - beinhaltet Bildung/Brechung chemischer Bindungen
  - hohe praktische Bedeutung
  - Beispiele: elektrokatalytische Reaktionen (→ Brennstoffzellen)

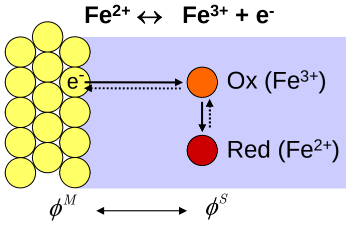
- **Protonentransfer:**
  $2\ H_3O^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2$

- **Ionentransfer:**
  - Abscheidung / Auflösung (z.B. galvanische Beschichtungen)
  - Oxidation (z.B. Korrosionsschutz)
  - Interkalation (z.B. Batterien)

Ladungstransfers in elektrochemischen Reaktionen

Beispiele für Ladungstransfer:

$Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+} + e^-$



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

Energetische Verhältnisse:

$$\mathbf{R} \underset{k_R}{\overset{k_O}{\rightleftarrows}} \mathbf{O + n\ e^-}$$

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

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

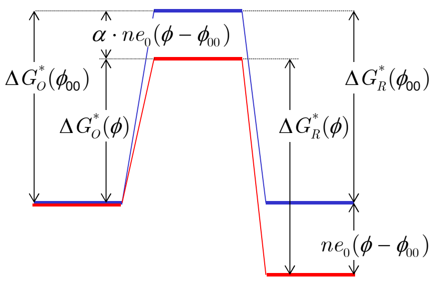
Phänomenologische Theorie des Ladungstransfers

Elektrochemische Redoxreaktion:

$$\mathrm{R} \underset{k_R}{\overset{k_O}{\rightleftarrows}} \mathrm{O} + n\,\mathrm{e}^-$$

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

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



Ladungstransferkoeffizient α:
$0 < \alpha < 1$ (typisch $\alpha \approx 0.5$)

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

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

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

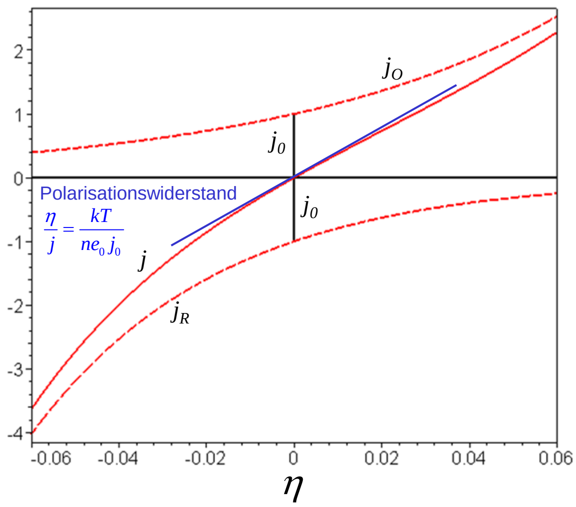
$\rightarrow$ **Butler-Volmer Gleichung**

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

Phänomenologische Theorie des Ladungstransfers

Übliche Formulierung der Butler-Volmer Gleichung

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



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

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

= Potentialdifferenz zum Gleichgewichtspotential

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

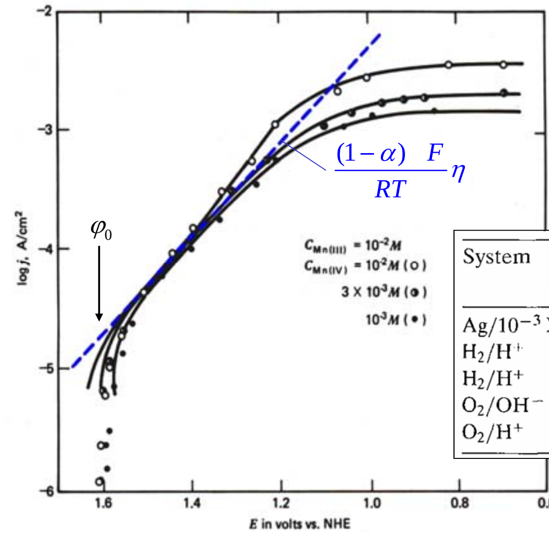
Austauschstromdichte

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

Beispiel für Elektronentransfer

Tafel plots for the reduction of Mn(IV) to Mn(III) at Pt in 7.5 *M* H_2SO_4 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_2SO_4	10^{-12}	0,5
H_2/H^+ (Pt)	1 M H_2SO_4	10^{-3}	0,5
O_2/OH^- (Pt)	1 N KOH	10^{-6}	0,3
O_2/H^+ (Pt)	1 M H_2SO_4	10^{-6}	0,25

K. J. Vetter and G. Manecke, *Z. Physik. Chem.* (Leipzig), **195**, 337 (1950).