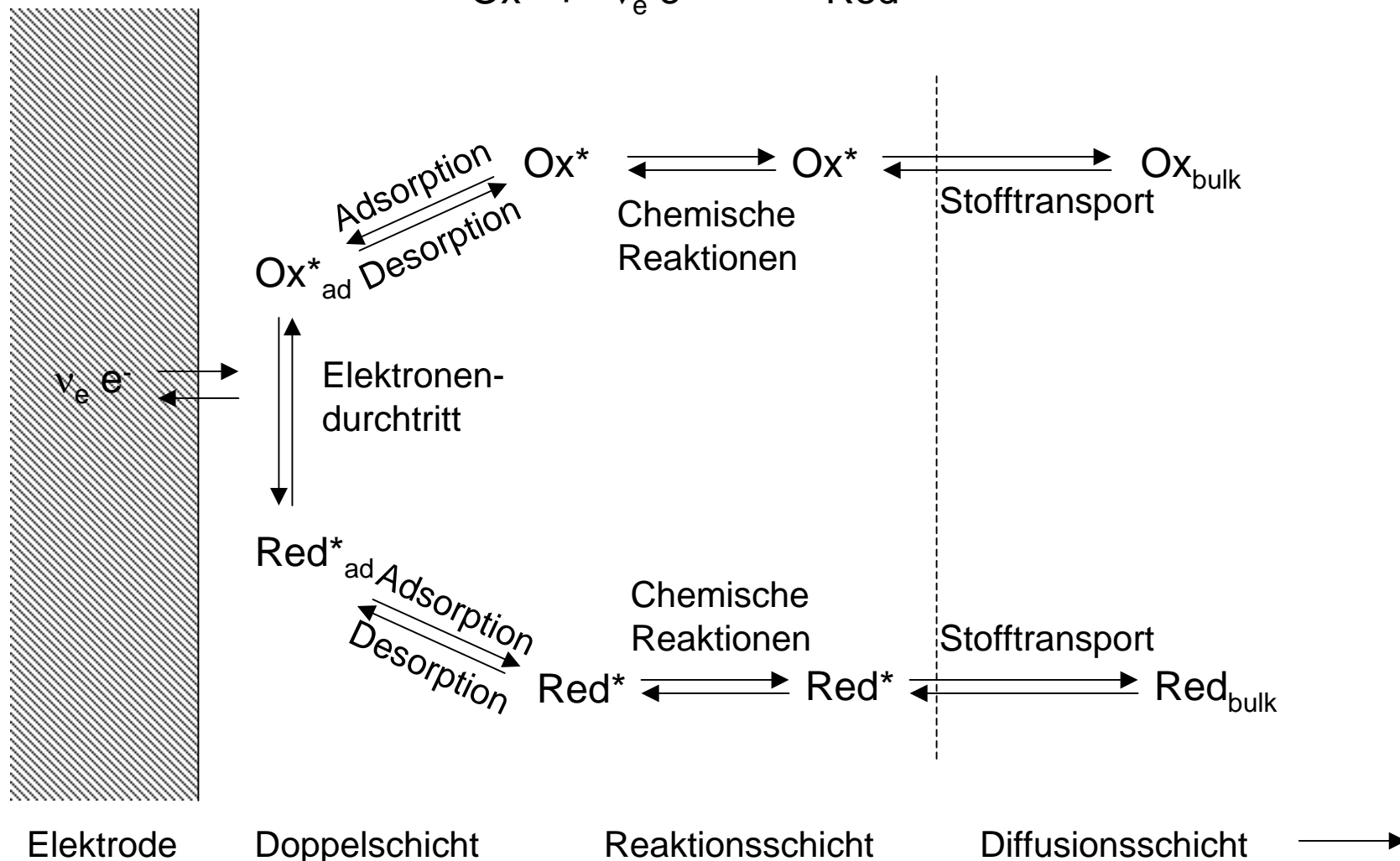


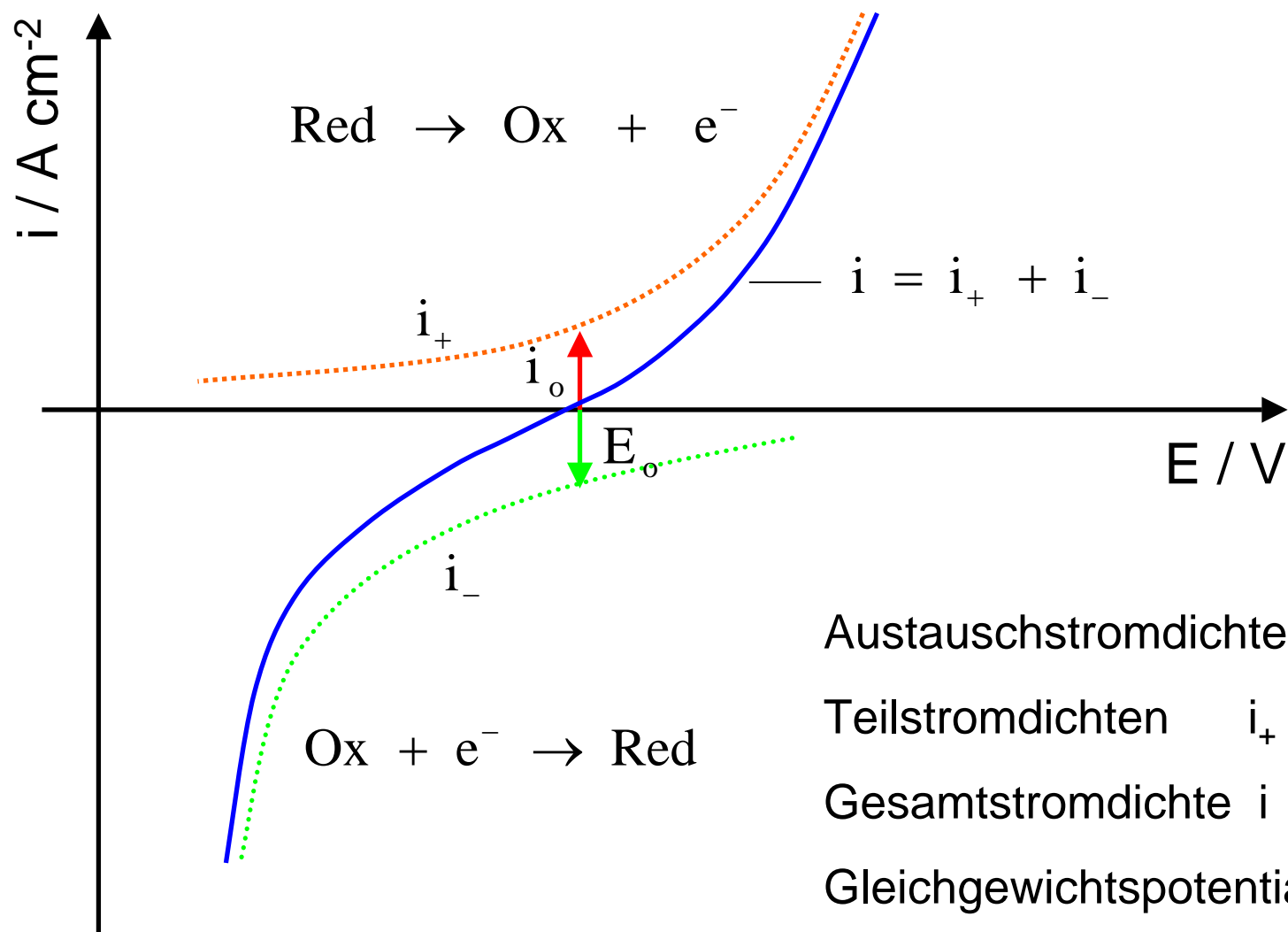
Elektrochemische Kinetik



Elektrodenkinetische Hemmungen



Elektrodengleichgewicht



Potentialabhängige Aktivierungsenthalpie

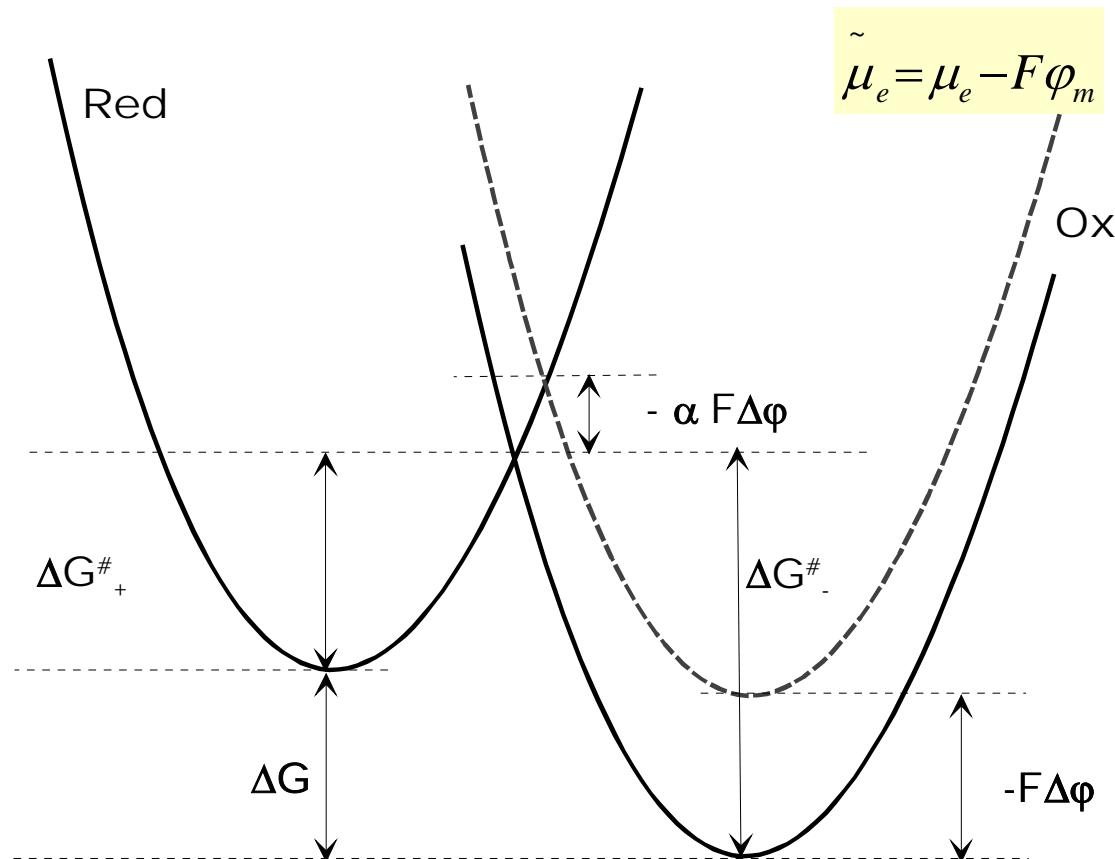


Geschwindigkeitskonstante

$$k(\Delta\varphi) \sim \exp - \frac{\Delta G^\#(\Delta\varphi)}{RT}$$

Durchtrittsfaktor α

Aktivierungsenthalpie

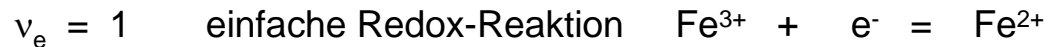


$$\Delta G_-^\#(\Delta\varphi) = \Delta G_-^\# + F\Delta\varphi - \alpha F\Delta\varphi = \Delta G_-^\# + (1-\alpha)F\Delta\varphi$$

$$\Delta G_+^\#(\Delta\varphi) = \Delta G_+^\# - \alpha F\Delta\varphi$$

Stromdichte-Potentialkurve

$$E = \Delta\varphi + \text{const.}$$



$$i = v_e F \left[k^+ c_r^* \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} E\right) - k^- c_{ox}^* \exp\left(-\frac{(1-\alpha) F}{RT} E\right) \right]$$

c^* Konzentration
an der Oberfläche

Standardzustand: $c_{ox} = c_r = c^*$

Gleichgewicht: $i = 0 \quad \rightarrow \quad c^* = c$

Standardpotential: $E_o^o \quad i = 0 \quad \text{bei} \quad E = E_o^o$

Standardgeschwindigkeitskonstante: $k_o = k^+ \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} E_o^o\right) = k^- \exp\left(-\frac{(1-\alpha) F}{RT} E_o^o\right)$

$$i = v_e F k_o \left[c_r^* \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} (E - E_o^o)\right) - c_{ox}^* \exp\left(-\frac{(1-\alpha) F}{RT} (E - E_o^o)\right) \right]$$

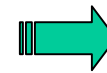
Stromdichte-Potentialkurve

Kein Standardzustand: ($c_{ox} \neq c_r$)

$$i = \nu_e F k_o \left[c_r^* \exp \frac{\alpha F}{RT} (E - E_o^o) - c_{ox}^* \exp - \frac{(1 - \alpha) F}{RT} (E - E_o^o) \right]$$

Gleichgewicht: $i = 0 \rightarrow c^* = c$ bei $E = E_o$, Gleichgewichtspotential E_o

$$c_r \exp \frac{\alpha F}{RT} (E_o - E_o^o) = c_{ox} \exp - \frac{(1 - \alpha) F}{RT} (E_o - E_o^o)$$



$$E_o = E_o^o + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{ox}}{c_r}$$

Nernstsche Gleichung

$$i_o = \nu_e F k_o c_r \exp \frac{\alpha F}{RT} (E_o - E_o^o) = \nu_e F k_o c_{ox} \exp - \frac{(1 - \alpha) F}{RT} (E_o - E_o^o)$$

Austauschstromdichte i_o (konzentrationsabhängig !!)

Konzentrationsabhängigkeit von i_o


$$i_o = \nu_e F k_o c_r \exp \frac{\alpha F}{RT} (E_o - E_o^\circ) = \nu_e F k_o c_r \left[\exp \frac{F}{RT} (E_o - E_o^\circ) \right]^\alpha$$

$$E_o = E_o^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{ox}}{c_r}$$

Nernstsche Gleichung



$$\exp \frac{F}{RT} (E_o - E_o^\circ) = \frac{c_{ox}}{c_r}$$



$$i_o = \nu_e F k_o c_r \left(\frac{c_{ox}}{c_r} \right)^\alpha$$

$$i_o = \nu_e F k_o c_r^{1-\alpha} c_{ox}^\alpha$$

Standardaustauschstromdichte:

mit $c_{ox} = c_r = c^+$ (Standardkonzentration)

$$i_{oo} = \nu_e F k_o c^+$$

Die Butler-Volmer-Gleichung

ausgehend von der allgemeine Stromdichte-Potential-Gleichung:

$$i = v_e F k_o \left[c_r^* \exp \frac{\alpha F}{RT} (E - E_o^o) - c_{ox}^* \exp - \frac{(1-\alpha) F}{RT} (E - E_o^o) \right]$$

umformen mit Austauschstromdichte

$$i_o = v_e F k_o c_r \exp \frac{\alpha F}{RT} (E_o - E_o^o) \quad \text{bzw.} \quad i_o = v_e F k_o c_{ox} \exp - \frac{(1-\alpha) F}{RT} (E_o - E_o^o)$$

$$i/i_o \rightarrow i = i_o \left[\frac{c_r^*}{c_r} \exp \frac{\alpha F}{RT} (E - E_o) - \frac{c_{ox}^*}{c_{ox}} \exp - \frac{(1-\alpha) F}{RT} (E - E_o) \right]$$

keine Transporthemmung:

($c^* = c$)

Überspannung

$$\eta = E - E_o$$

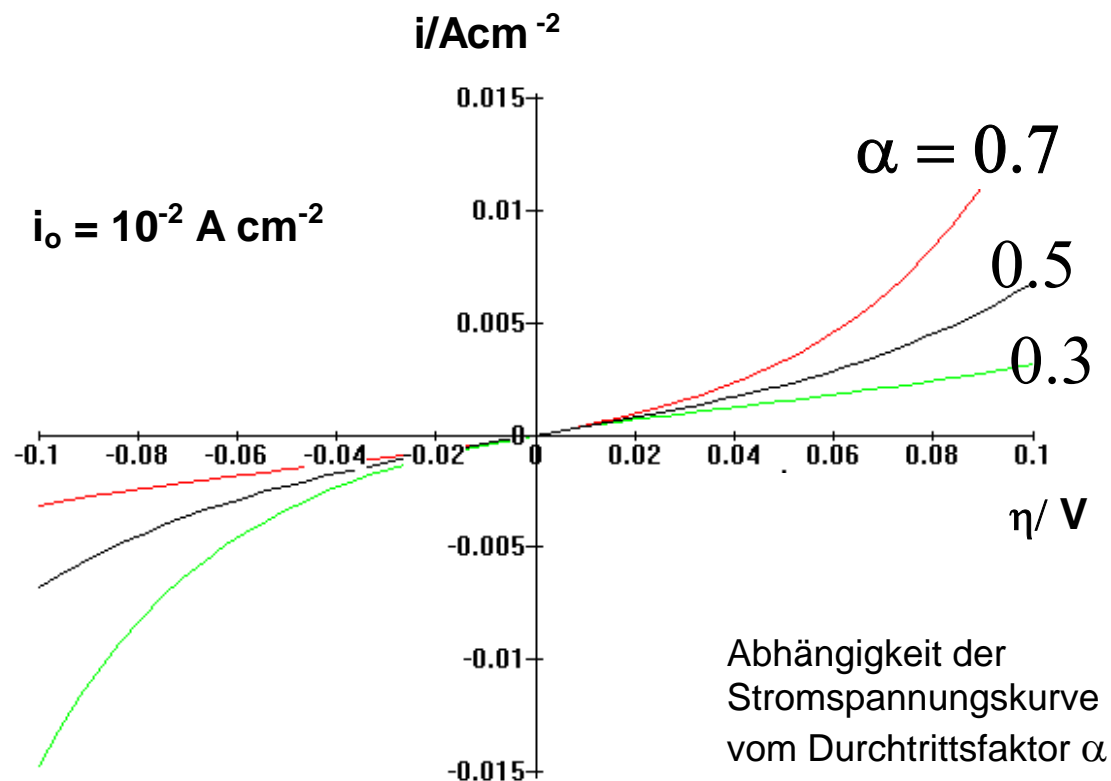
$$i = i_o \left[\exp \frac{\alpha F}{RT} \eta - \exp - \frac{(1-\alpha) F}{RT} \eta \right]$$

Butler-Volmer-Gleichung

Butler-Volmer-Gleichung

(keine Diffusionshemmung, reine Durchtrittsüberspannung η)

$$i = i_o \left[\exp \frac{\alpha F}{RT} \eta - \exp -\frac{(1-\alpha) F}{RT} \eta \right]$$



Stromspannungskurven (große Überspannungen $|\eta| \gg RT/F$)

$$i = i_o \left[\exp \frac{\alpha F}{RT} \eta - \exp - \frac{(1-\alpha) F}{RT} \eta \right] \quad \text{Butler-Volmer-Gleichung}$$

$$\log i_a = \log i_o + 0.434 \frac{\alpha F}{RT} \eta$$

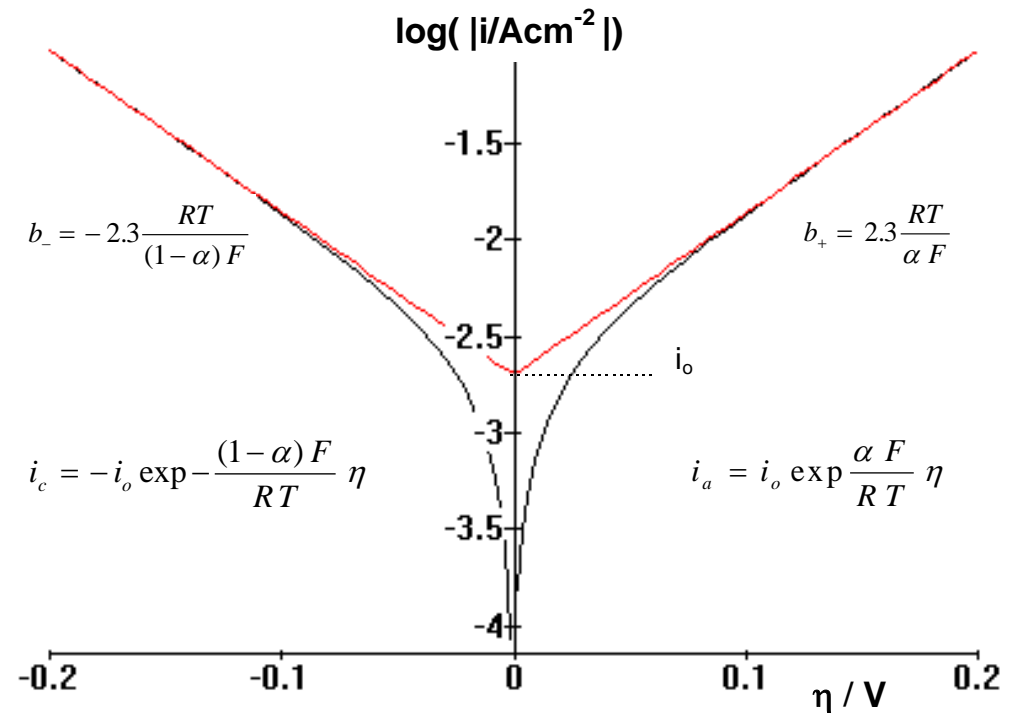
$$\log |i_c| = \log i_o - 0.434 \frac{(1-\alpha) F}{RT} \eta$$

$$\eta = a + b \log i$$

Tafelgerade

$$b = \frac{d \eta}{d \log i}$$

Tafelsteigung



Stromspannungskurven (kleine Überspannungen $|\eta| \ll RT/F$)

$$i = i_o \left[\exp \frac{\alpha F}{RT} \eta - \exp -\frac{(1-\alpha) F}{RT} \eta \right]$$

Butler-Volmer-Gleichung

$$i \approx i_o \left[1 + \frac{\alpha F}{RT} \eta - 1 + \frac{(1-\alpha) F}{RT} \eta \right]$$

Reihenentwicklung $e^x = (1 + x + \dots)$

$$i = i_o \frac{F}{RT} \eta$$

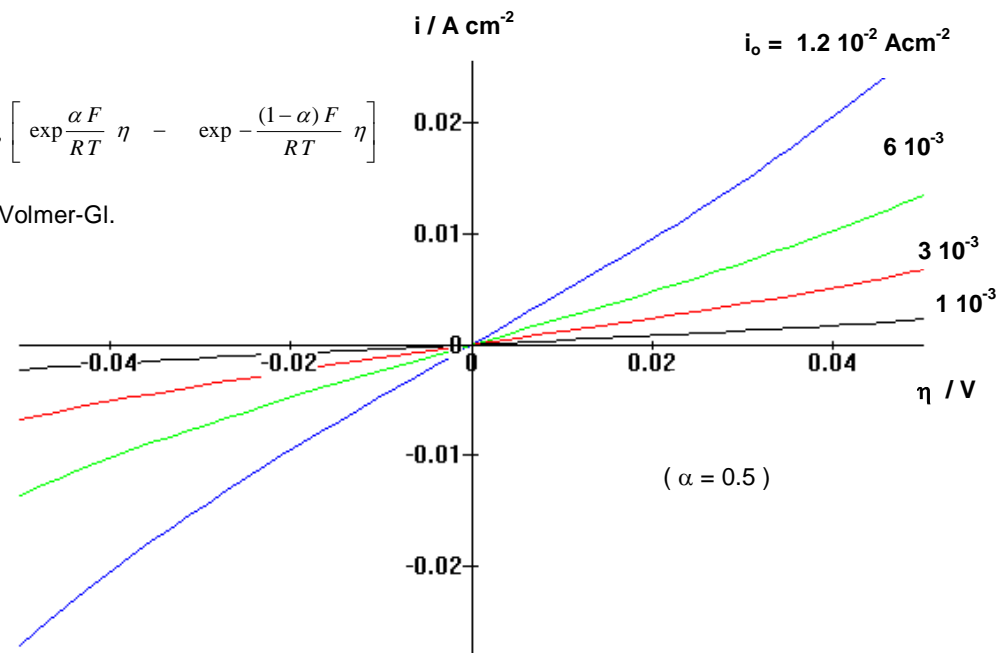
Geradengleichung $i - \eta$
(Ohm'sches Gesetz)

Polarisationswiderstand R_p

$$R_p = \left(\frac{d\eta}{di} \right)_{\eta=0} = \frac{RT}{F} \frac{1}{i_o}$$

$$i = i_o \left[\exp \frac{\alpha F}{RT} \eta - \exp -\frac{(1-\alpha) F}{RT} \eta \right]$$

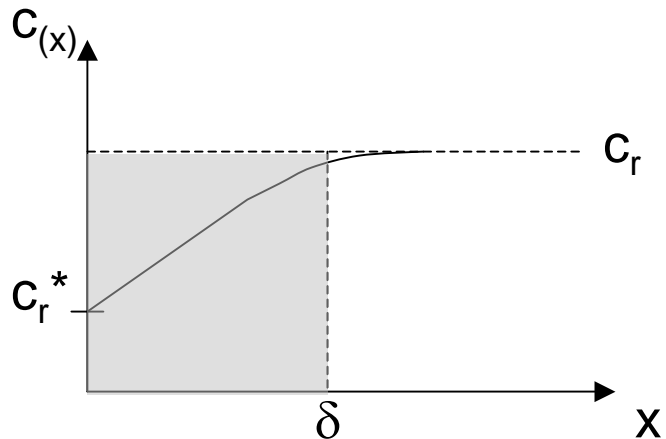
Butler-Volmer-Gl.



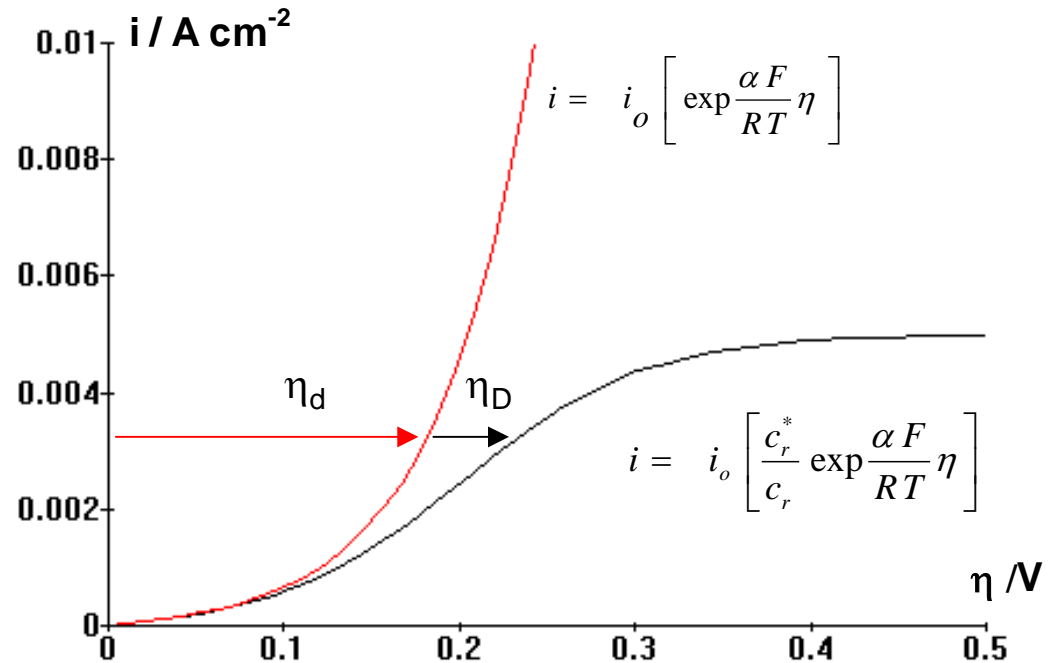
Stofftransporthemmung

Mit wachsender Überspannung nimmt die Geschwindigkeit der Reaktion zu und es tritt eine Verarmung der Reaktanden vor der Elektrode ein.

Es bildet sich ein Konzentrationsprofil vor der Elektrode aus.



Diffusionsgrenzschichtdicke δ

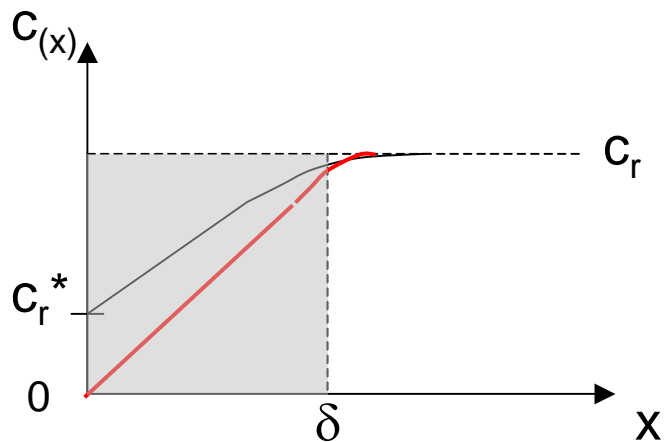


η_d Durchtrittsüberspannung

η_D Diffusionsüberspannung

Durchtritts- und Diffusionshemmung

$$i = i_o \left[\frac{c_r^*}{c_r} \exp \frac{\alpha F}{RT} \eta - \frac{c_{ox}^*}{c_{ox}} \exp -\frac{(1-\alpha) F}{RT} \eta \right]$$



$$i = -v_e F k_m (c - c^*)$$

$$k_m = \frac{D}{\delta}$$

Stofftransportkoeffizient

$$i_d = -v_e F k_m c$$

Diffusionsgrenzstromdichte
($c^* = 0$)

$$\frac{c^*}{c} = 1 - \frac{i}{i_d}$$

Die unbekannte Konzentration c^* kann mit Hilfe der meßbaren Diffusionsgrenzstromdichte i_d ausgedrückt werden.

Durchtritts- und Stofftransporthemmung

$$i = i_o \left[\frac{c_r^*}{c_r} \exp \frac{\alpha F}{RT} \eta - \frac{c_{ox}^*}{c_{ox}} \exp -\frac{(1-\alpha) F}{RT} \eta \right]$$

Einsetzen von $\frac{c_r^*}{c_r} = 1 - \frac{i}{i_d^+}$ $\frac{c_{ox}^*}{c_{ox}} = 1 - \frac{i}{i_d^-}$ i_d^+ anodische
 i_d^- kathodische
 Grenzstromdichte

$$i = i_o \left[\left(1 - \frac{i}{i_d^+}\right) \exp \frac{\alpha F}{RT} \eta - \left(1 - \frac{i}{i_d^-}\right) \exp -\frac{(1-\alpha) F}{RT} \eta \right]$$

Auflösen nach i

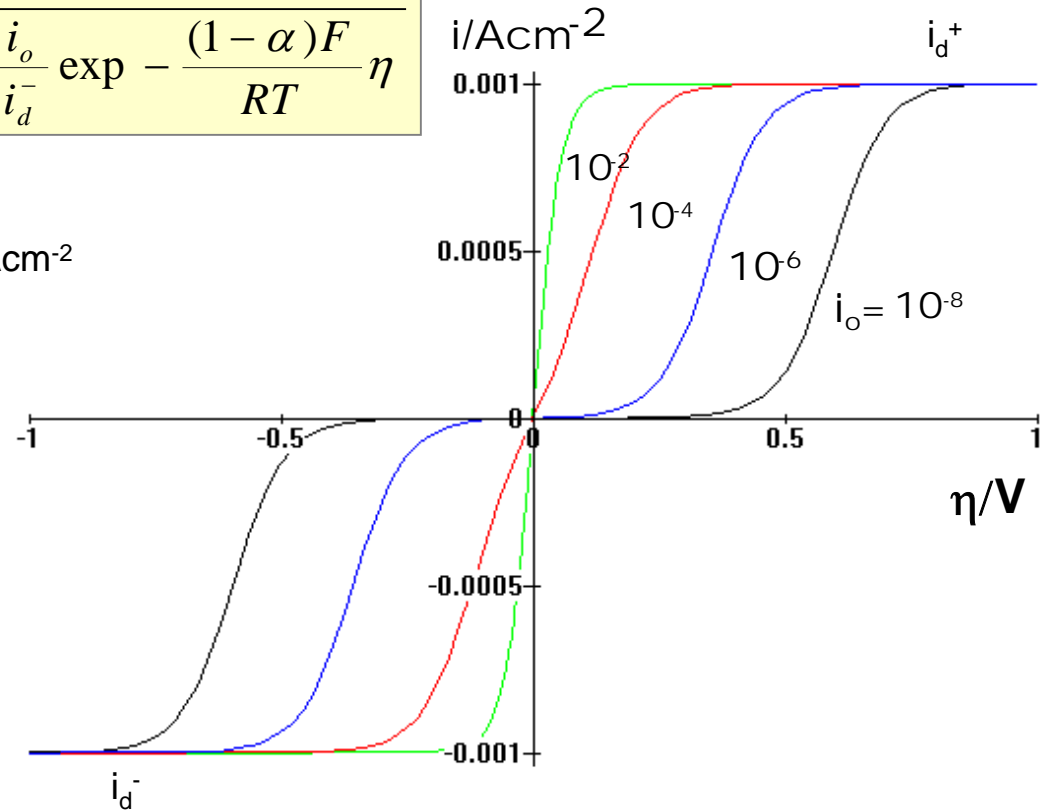
$$i = \frac{i_o \left[\exp \frac{\alpha F}{RT} \eta - \exp -\frac{(1-\alpha) F}{RT} \eta \right]}{1 + \frac{i_o}{i_d^+} \exp \frac{\alpha F}{RT} \eta - \frac{i_o}{i_d^-} \exp -\frac{(1-\alpha) F}{RT} \eta}$$

Durchtritts- und Diffusionshemmung

$$i = \frac{i_o \left[\exp \frac{\alpha F}{RT} \eta - \exp - \frac{(1-\alpha)F}{RT} \eta \right]}{1 + \frac{i_o}{i_d^+} \exp \frac{\alpha F}{RT} \eta - \frac{i_o}{i_d^-} \exp - \frac{(1-\alpha)F}{RT} \eta}$$

Simulation mit $\alpha = 0.5$, i_d^+ , $i_d^- = 10^{-3} \text{ Acm}^{-2}$

Mit abnehmender Austauschstromdichte i_o verschiebt sich die Stromspannungskurve zu höheren Überspannungen und geht asymptotisch in die Diffusionsgrenzstromdichte über.



Elektrokatalyse

$$i = k(c) \exp\left(-\frac{\Delta G^\#}{RT}\right) \exp\left(\frac{\alpha F}{RT}\eta\right)$$

katalytischer Term

Potential -Term

Elektrokatalytische Überspannung



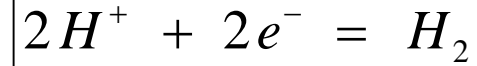
Wasserstoffüberspannung
bei 1 mA cm⁻²

Material	η_{H}/V
Pt	0,015
Pd	0,120
Fe	0,40
Pb	0,52
Graphit	0,60
Hg	0,80

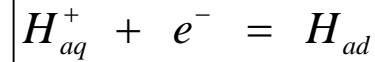
Sauerstoffüberspannung
bei 1 mA cm⁻²

Material	$\eta_{\text{O}_2}/\text{V}$
Pt(plat.)	0,40
Cu	0,42
Graphite	0,53
Ag	0,58
Pt(glatt)	0,72

Wasserstoffentwicklung



Volmer-Tafel Mechanismus

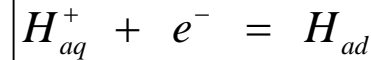


Volmer-Reaktion

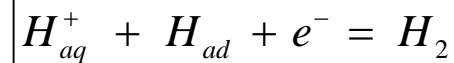


Tafel-Reaktion

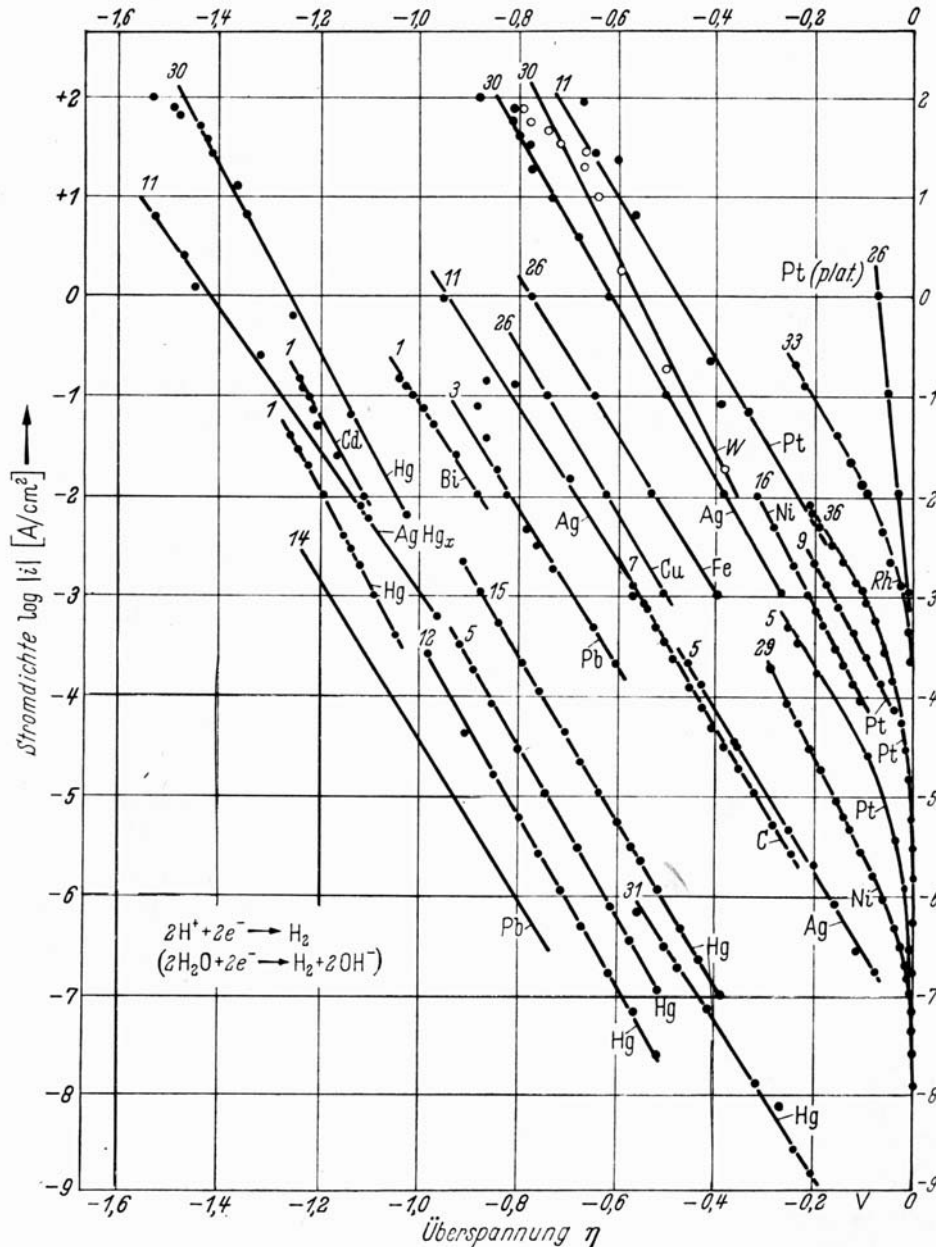
Volmer-Heyrowsky Mechanismus



Volmer-Reaktion



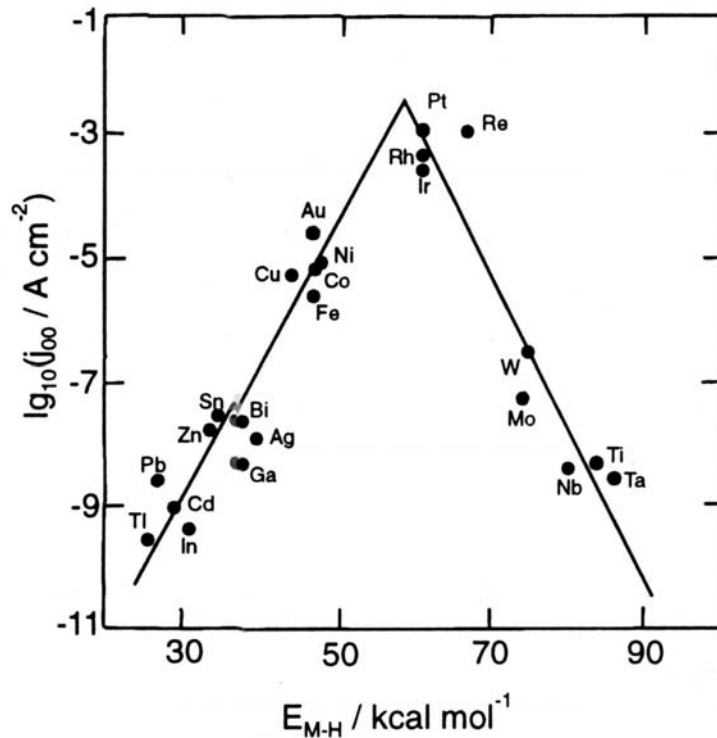
Heyrowsky-Reaktion



Kathodische Überspannung der Wasserstoffelektrode in Abhängigkeit von der Stromdichte i für verschiedene Metalle und Elektrolyte.

(s. K.J. Vetter, Elektrochemische Kinetik, S. 432, Springer Verlag 1961)

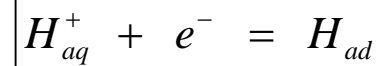
Wasserstoffentwicklung



Standard-Austauschstromdichte der Wasserstoffentwicklung für verschiedene Metalle in Abhängigkeit von der Metall-Wasserstoff-Bindung M-H an der Elektrodenoberfläche.

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

Volmer-Tafel Mechanismus

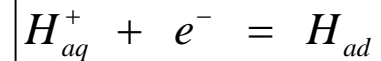


Volmer-Reaktion

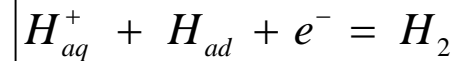


Tafel-Reaktion

Volmer-Heyrowsky Mechanismus



Volmer-Reaktion



Heyrowsky-Reaktion

Bei Metallen mit schwacher M-H Bindung ist die Reaktionsgeschwindigkeit der H_{ad} Bildung klein und der H_{ad} Bedeckungsgrad gering. Bei starker M-H Bindung ist die Geschwindigkeit der Tafel bzw. Heyrowsky Reaktion gehemmt. Ein Optimum liegt bei mittleren M-H Bindungsenergien. (Edelmetalle Pt, Ru, Rh, Re, Ir)