

Elektrochemie – Elektrochemische Kinetik: Durchtrittsüberspannung
Übung 6
1. Die Butler-Volmer Gleichung (10 pt)

a) Wie hängt j_0 von den Konzentrationen ab (Folie 193)? Sei vorsichtig mit der Bedeutung von E^0 , hier steht es für das Gleichgewichtspotenzial! (Tipp: Berücksichtige die Exponential- und Logarithmusgesetze!) (3 pt)

Lösung:

Von Folie 193: $j_0 = zF c_{ox} k_0^- \exp\left[\frac{-(1-\alpha)zFE_{eq}}{RT}\right] = zF c_{red} k_0^+ \exp\left[\frac{\alpha zFE_{eq}}{RT}\right]$

Von Folie 174: $E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{c_{ox}}{c_{red}}\right)$

$$j_0 = zF c_{ox} k_0^- \exp\left[\frac{-(1-\alpha)zFE^0}{RT} - (1-\alpha) \ln\left(\frac{c_{ox}}{c_{red}}\right)\right] = zF c_{ox} k_0^- \exp\left[\frac{-(1-\alpha)zFE^0}{RT}\right] \left[\exp\left[\ln\left(\frac{c_{ox}}{c_{red}}\right)\right]\right]^{\alpha-1}$$

$$j_0 = zF c_{ox} k_0^- \left(\frac{c_{ox}}{c_{red}}\right)^{\alpha-1} \exp\left[\frac{-(1-\alpha)zFE^0}{RT}\right] = zF k_0^- (c_{ox})^\alpha (c_{red})^{1-\alpha} \exp\left[\frac{-(1-\alpha)zFE^0}{RT}\right]$$

Bzw. : $j_0 = zF k_0^+ (c_{ox})^\alpha (c_{red})^{1-\alpha} \exp\left[\frac{\alpha zFE^0}{RT}\right]$

Es folgt: $k_0^+ \exp\left[\frac{\alpha zFE^0}{RT}\right] = k_0^- \exp\left[\frac{-(1-\alpha)zFE^0}{RT}\right] = k_0$

$$j_0 = zF k_0 (c_{ox})^\alpha (c_{red})^{1-\alpha}$$

b) Ersetze die Überspannung der Butler-Volmer Gleichung, wie auf Folie 193 definiert, mithilfe der Nernst Gleichung. Mit dem Ergebnis von 1.a) lässt sich die Gleichung weiter vereinfachen. Was könnte ein Vorteil dieser Schreibweise gegenüber der Überspannungs-Form sein? (Tipp: Wie ist η_{ct} definiert?) (5 pt)

$$j = j_0 \left\{ \exp\left[\frac{\alpha zF \eta_{ct}}{RT}\right] - \exp\left[\frac{-(1-\alpha)zF \eta_{ct}}{RT}\right] \right\} = j_0 \left\{ \exp\left[\frac{\alpha zF}{RT} (E - E_{eq})\right] - \exp\left[\frac{-(1-\alpha)zF}{RT} (E - E_{eq})\right] \right\}$$

$$j = j_0 \left\{ \exp\left[\frac{\alpha zF}{RT} (E - E^0) - \alpha \ln\left(\frac{c_{ox}}{c_{red}}\right)\right] - \exp\left[\frac{-(1-\alpha)zF}{RT} (E - E^0) + (1-\alpha) \ln\left(\frac{c_{ox}}{c_{red}}\right)\right] \right\}$$

$$j = zF k_0 (c_{ox})^\alpha (c_{red})^{1-\alpha} \left(\frac{c_{ox}}{c_{red}}\right)^{-\alpha} \exp\left[\frac{\alpha zF}{RT} (E - E^0)\right] - zF k_0 (c_{ox})^\alpha (c_{red})^{1-\alpha} \left(\frac{c_{ox}}{c_{red}}\right)^{1-\alpha} \exp\left[\frac{-(1-\alpha)zF}{RT} (E - E^0)\right]$$

$$j = zF k_0 \left\{ c_{red} \exp\left[\frac{\alpha zF}{RT} (E - E^0)\right] - c_{ox} \exp\left[\frac{-(1-\alpha)zF}{RT} (E - E^0)\right] \right\}$$

Es muss kein Gleichgewichtspotenzial mehr definiert werden. Somit müssen nicht mehr beide Spezies in Lösung vorliegen. Zudem bezieht sie sich auf ein fixiertes Referenzpotential und verschiebt sich nicht mit unterschiedlichen Konzentrationen.

c) Zeige, dass die Butler-Volmer Gleichung für den Gleichgewichtszustand ($j=0$) die Nernst Gleichung erfüllt. Ergebnis von 1.b) wird benötigt. (2 pt)

$$\begin{aligned}
 0 &= c_{red} \exp\left[\frac{\alpha z F}{RT} (E - E^0)\right] - c_{ox} \exp\left[\frac{-(1 - \alpha) z F}{RT} (E - E^0)\right] \\
 c_{red} \exp\left[\frac{\alpha z F}{RT} (E - E^0)\right] &= c_{ox} \exp\left[\frac{-(1 - \alpha) z F}{RT} (E - E^0)\right] \\
 \exp\left[\frac{\alpha z F}{RT} (E - E^0) + \frac{(1 - \alpha) z F}{RT} (E - E^0)\right] &= \frac{c_{ox}}{c_{red}} \\
 \exp\left[\frac{z F}{RT} (E - E^0)\right] &= \frac{c_{ox}}{c_{red}} \\
 \frac{z F}{RT} (E - E^0) &= \ln\left(\frac{c_{ox}}{c_{red}}\right) \\
 E &= E^0 + \frac{RT}{z F} \ln\left(\frac{c_{ox}}{c_{red}}\right)
 \end{aligned}$$

2. Tafel Gleichung (6 pt)

a) Leite Definitionen für die Parameter a und b mithilfe der Butler-Volmer Gleichung her (siehe Folie 195). **(3 pt)**

Von Folie 195: $\eta_{ct} = a + b * \log(|j|)$

Oxidation: $j_+ = j_0 \exp\left[\frac{\alpha z F \eta_{ct}}{RT}\right]$

Reduktion: $j_- = -j_0 \exp\left[\frac{-(1 - \alpha) z F \eta_{ct}}{RT}\right]$

$$\log\left(\frac{j_+}{j_0}\right) = \frac{\alpha z F}{RT} \eta_{ct} * \log(e)$$

Oxidation: $\eta_{ct} = -\frac{2.3 * RT}{\alpha z F} \log(j_0) + \frac{2.3 * RT}{\alpha z F} \log(j_+)$ $a = -\frac{2.3 * RT}{\alpha z F} \log(j_0)$ $b = \frac{2.3 * RT}{\alpha z F}$

Reduktion: $\eta_{ct} = \frac{2.3 * RT}{(1 - \alpha) z F} \log(j_0) - \frac{2.3 * RT}{(1 - \alpha) z F} \log(|j|)$ $a = \frac{2.3 * RT}{(1 - \alpha) z F} \log(j_0)$ $b = -\frac{2.3 * RT}{(1 - \alpha) z F}$

b) Wie viele mV muss man sich vom Gleichgewichtspotential weg befinden, damit der Fehler der Tafel-Näherung (vernachlässigen einer Reaktionsrichtung) kleiner als 10%, bzw. 1% ist? Es ist ausreichend, dies z. B. nur für die Oxidation zu berechnen. **(3 pt)**

$$\begin{aligned}
 \frac{j_+ - j}{j} &= \frac{j_0 \exp\left[\frac{\alpha z F \eta_{ct}}{RT}\right] - j_0 \exp\left[\frac{\alpha z F \eta_{ct}}{RT}\right] + j_0 \exp\left[\frac{-(1 - \alpha) z F \eta_{ct}}{RT}\right]}{j_0 \exp\left[\frac{\alpha z F \eta_{ct}}{RT}\right] - j_0 \exp\left[\frac{-(1 - \alpha) z F \eta_{ct}}{RT}\right]} = \frac{j_0 \exp\left[\frac{-(1 - \alpha) z F \eta_{ct}}{RT}\right]}{j_0 \exp\left[\frac{\alpha z F \eta_{ct}}{RT}\right] - j_0 \exp\left[\frac{-(1 - \alpha) z F \eta_{ct}}{RT}\right]} \\
 \frac{j}{j_+ - j} &= \frac{\exp\left[\frac{\alpha z F \eta_{ct}}{RT}\right] - \exp\left[\frac{-(1 - \alpha) z F \eta_{ct}}{RT}\right]}{\exp\left[\frac{-(1 - \alpha) z F \eta_{ct}}{RT}\right]} = \exp\left[\frac{z F \eta_{ct}}{RT}\right] - 1 \\
 \frac{z F \eta_{ct}}{RT} &= \ln\left(\frac{j}{j_+ - j} + 1\right) \\
 \eta_{ct} &= \frac{RT}{z F} \ln\left(\frac{j}{j_+ - j} + 1\right)
 \end{aligned}$$

$$10\% \text{ Fehler: } \frac{j_+ - j_-}{j} = 0.1 \quad \eta_{ct} = 62 \text{ mV}$$

$$1\% \text{ Fehler: } \frac{j_+ - j_-}{j} = 0.01 \quad \eta_{ct} = 119 \text{ mV}$$

Das Ergebnis ist unabhängig von der Tafelsteigung. Für die Reduktion ergibt sich dasselbe mit anderem Vorzeichen nach:

$$\eta_{ct} = -\frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{j}{j_- - j} + 1\right)$$

3. Mikropolarisationsbereich (5 pt)

a) Leite eine vereinfachte Form der Butler-Volmer Gleichung mithilfe von $e^x \approx 1+x$ für $x \ll 1$ her. Wie gross ist der Fehler dieser Näherung für $\eta_{ct} = 5 \text{ mV}$ und $\alpha=0.4, 0.5$ und 0.6 ? (3 pt)

$$j = j_0 \left\{ \exp\left[\frac{\alpha z F \eta_{ct}}{RT}\right] - \exp\left[\frac{-(1-\alpha) z F \eta_{ct}}{RT}\right] \right\} \approx j_0 \left\{ 1 + \frac{\alpha z F \eta_{ct}}{RT} - 1 - \frac{-(1-\alpha) z F \eta_{ct}}{RT} \right\}$$

$$j_{micro} = j_0 \frac{zF}{RT} \eta_{ct}$$

Fehler für $\eta_{ct} = 5 \text{ mV}$:

$$\frac{j - j_{micro}}{j} = 1 - \frac{\frac{zF}{RT} \eta_{ct}}{\exp\left[\frac{\alpha z F \eta_{ct}}{RT}\right] - \exp\left[\frac{-(1-\alpha) z F \eta_{ct}}{RT}\right]}$$

- $\alpha = 0.4$ wird um 1.8% überschätzt
- $\alpha = 0.5$ wird um 0.2% unterschätzt
- $\alpha = 0.6$ wird um 2.1% unterschätzt

b) Berücksichtige mögliche Gründe für Überspannungen in realen Messsystemen (siehe Folie 178). Was für Vorteile könnte es haben, die Kinetik (verantwortlich für die Durchtrittsüberspannung) einer Reaktion mithilfe des Mikropolarisationsbereiches zu bestimmen? Begründe! (2 pt)

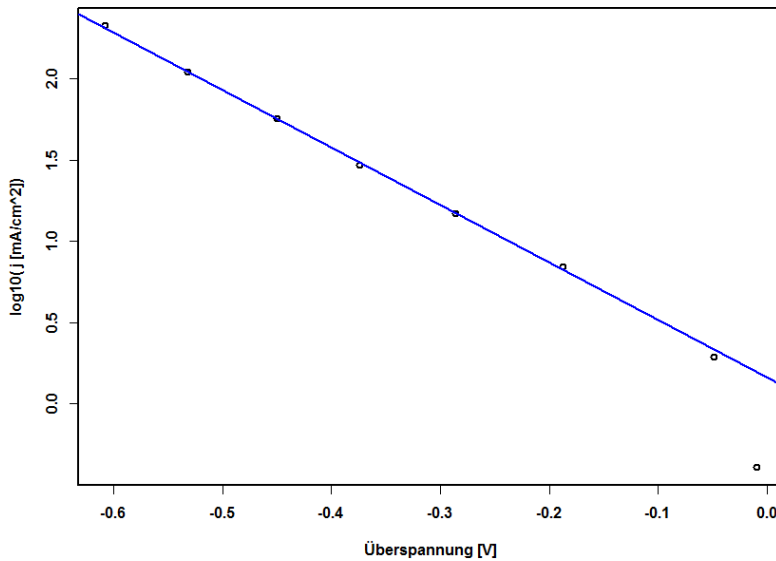
Nahe dem Gleichgewichtspotenzial sind die gemessenen Ströme sehr klein. Bei kleinen Strömen sind sowohl die iR -Überspannung als auch Konzentrationsänderungen nahe der Elektrodenoberfläche relative klein. Falls man nicht beides ausreichend korrigieren kann, lassen dich über die Auswertung des Mikropolarisationsbereiches möglicherweise noch nützliche Informationen gewinnen.

4. $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ Redoxpaar (5 pt)

a) Für die Reduktion einer äquimolaren $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ Lösung (in 1 M H_2SO_4) ergaben sich folgende Werte (siehe Tabelle). Diese Werte sind bereits für den Massentransport und die iR -Überspannung korrigiert, η_{ct} ist die einzige Überspannung. Berechne α und i_0 . ($\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$: $E_0=1.44 \text{ V}_{\text{SHE}}$, in H_2SO_4) (3 pt)

$E [\text{V}_{\text{SHE}}]$	0.832	0.908	0.990	1.066	1.154	1.252	1.391	1.430
$j [-\text{mA}/\text{cm}^2]$	213.21	110.26	56.99	29.49	14.90	6.99	1.94	0.41

Lösung:



$$\eta_{ct} = E - E_{eq} = E - 1.44 V_{SHE}$$

Schnittpunkt mit Überspannungsachse:
 $j_0 = 1.46 \text{ mA/cm}^2$

Steigung: $1/b = -\frac{(1-\alpha)zF}{2.3*RT}$
 $\alpha = 0.79$

b) Berechne den Strom der Ce^{3+} Oxidation für $\eta_{ct} = 150 \text{ mV}$. Um wie viel mV muss die Überspannung erhöht werden, um den Strom um das 10-fache zu erhöhen, wenn η_{ct} die einzige Überspannung wäre? Nehme an, dass die Butler-Volmer-Gleichung, wie auf Folie 194, gilt.

(2 pt)

$$j_+ = j_0 \exp\left[\frac{\alpha z F \eta_{ct}}{RT}\right] \quad j_+ = 147 \text{ mA/cm}^2$$

Tafel-Steigung: $b = \frac{2.3*RT}{\alpha z F} = 75 \text{ mV/dec}$

Eine Erhöhung der Überspannung um +75 mV verzehnfacht den Strom der Ce^{3+} Oxidation.

5. Elektrokatalyse (4 pt)

a) Das Ziel der Elektrokatalyse ist es, die Reaktionsgeschwindigkeit mithilfe eines geeigneten Elektrodenmaterials zu erhöhen. Berechne, um welchen Faktor die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht wird, wenn die freie Aktivierungsenthalpie eines Übergangszustandes mithilfe eines Elektrokatalysators um 5.7 kJ/mol gesenkt wird.

(1 pt)

Folie 192: $k_0^- = k_0^- \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right)$

$$k_0^- = k_0^- \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger - 5.7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{RT}\right) = k_0^- \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) * \exp\left(\frac{5.7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{RT}\right) = k_0^- \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) * 10$$

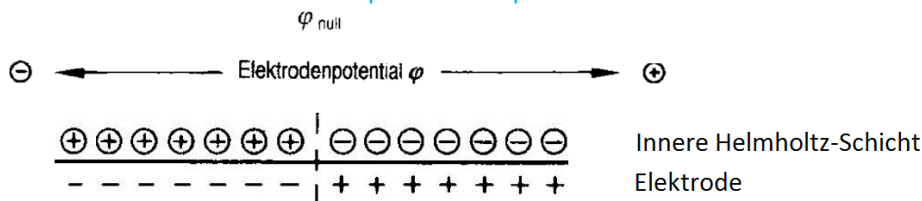
Die Reaktionsgeschwindigkeit wird um das 10-fache erhöht.

b) Was ist die (mechanistische) Voraussetzung dafür, dass ein Elektrokatalysator überhaupt einen grossen Einfluss auf die elektrochemische Reaktion haben kann? (1 pt)

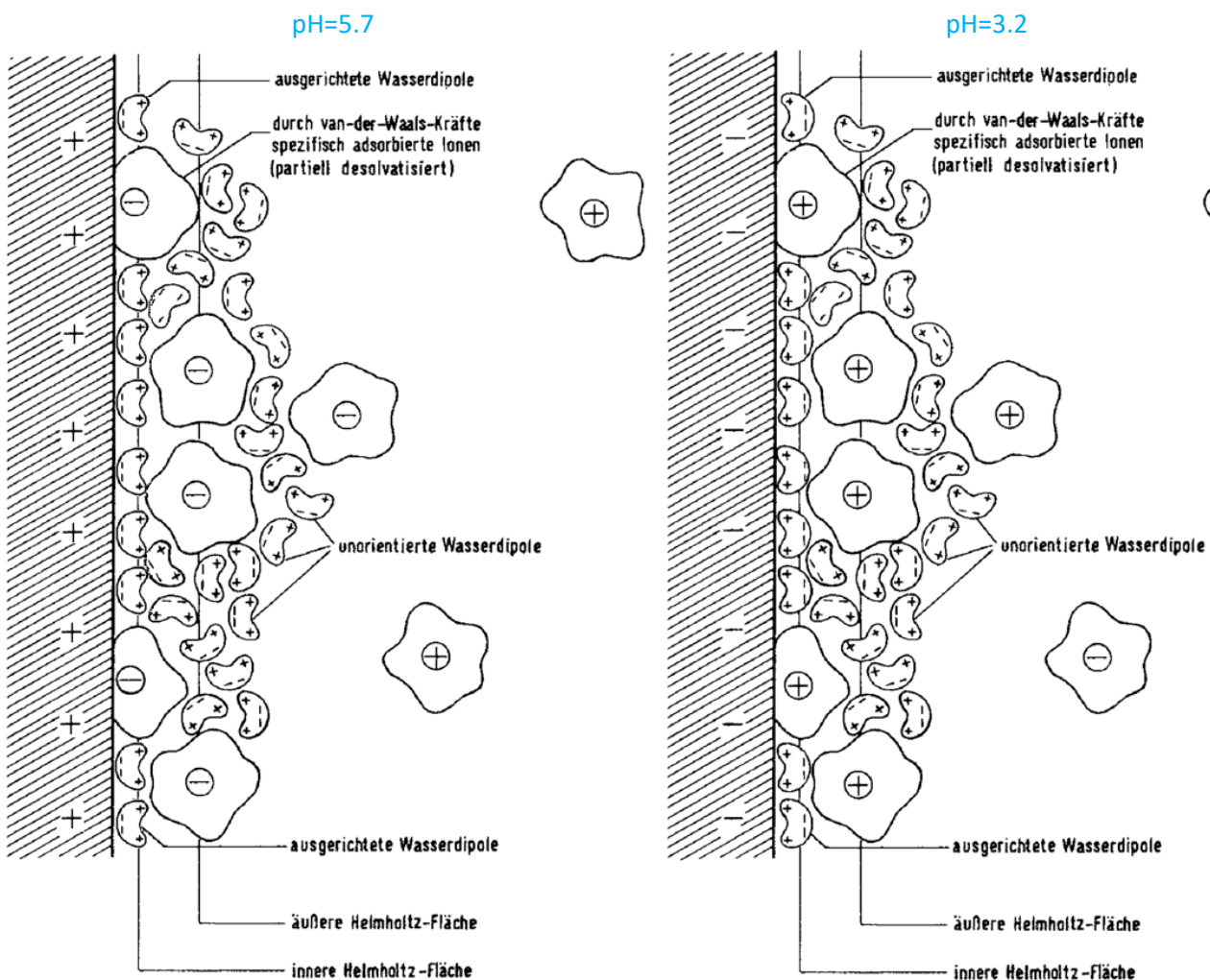
Damit das Elektrodenmaterial einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben kann, muss es Wechselwirkungen zwischen der Elektrode und dem Reaktanden geben. Im Allgemeinen braucht es dafür adsorbierte Intermediate, da Doppelschichteffekte zwischen Elektrodenmaterialien in der Regel nicht so stark variieren als dass sie die Reaktionsgeschwindigkeit um Größenordnungen verändern könnten.

c) Der point of zero charge (pzc, Nullladungspotential, siehe Folie 150) gibt das Potenzial an, bei dem keine Ionen auf der Elektrodenoberfläche adsorbiert sind (innere Helmholtzschicht, siehe Folie 146). In einer Cu^{2+} haltigen NaClO_4 Lösung ist der pzc einer Cu(111)-elektrode $-0.7 \text{ V}_{\text{SHE}}$ bei $\text{pH}=5.7$ und $-0.55 \text{ V}_{\text{SHE}}$ bei $\text{pH}=3.2$. Für welchen pH-Wert würdest du eine höhere Geschwindigkeitskonstante k_0 für die Kupferabscheidung bei $-0.6 \text{ V}_{\text{SHE}}$ erwarten? (2 pt)

Betrachten wir die Grafik von Folie 150. Ist das Elektrodenpotential unter dem pzc adsorbieren Kationen auf der Elektrodenoberfläche während positiv vom pzc Anionen adsorbieren.



Im Falle der Cu(111) Elektrode bei $-0.6 \text{ V}_{\text{SHE}}$ sieht die Doppelschicht also für $\text{pH}=5.7$ wie im linken und bei $\text{pH}=3.2$ wie im rechten Fall aus.



Die Adsorption von Cu^{2+} in die innere Helmholtzschicht sollte dem Übergangszustand für die Abscheidung von Kupfer auf der Elektrode sehr nahekommen. Also würde man für $\text{pH}=3.2$ eine niedrigere Energie des Übergangszustandes (und somit eine höhere Reaktionsgeschwindigkeitskonstante) erwarten, da in diesem Fall bei $-0.6 \text{ V}_{\text{SHE}}$ die Adsorption von Kationen begünstigt ist.