

3 Grundlagen der Elektrochemie

Da nicht jede/r nichtlineare Dynamiker/in ein Elektrochemiebuch zur Hand hat, sollen in einer kurzen Einführung die Grundlagen der Elektrochemie, die für diese Arbeit von Bedeutung sind, vorgestellt werden. Als einführende Literatur sind z.B. [97 - 99] geeignet.

3.1 Phasengrenze Metall/Elektrolyt

Bringt man eine Metallelektrode in Kontakt mit einem Elektrolyten, so bildet sich eine Phasengrenze aus, deren Eigenschaften wesentlich durch die Verteilung der verschiedenen Ladungsträger im System bestimmt sind.

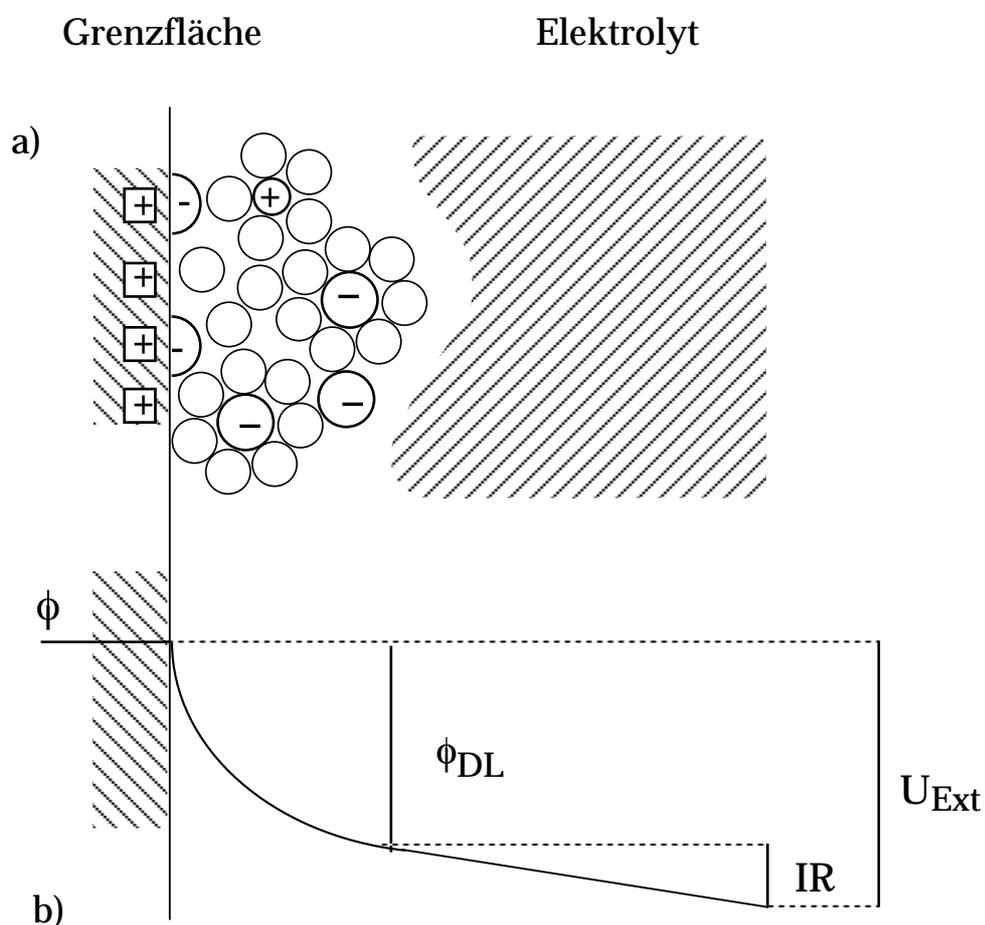


Abb. 3. 1 (a) Phasengrenze Metall/Elektrolyt bei positiv geladener Metalloberfläche und negativ geladener Lösung. (b) Potentialverteilung an der Phasengrenze und im Elektrolyten.

Die Phasengrenze ist im allgemeinen geladen, aber das Gesamtsystem ist elektrisch neutral. An der Metalloberfläche bildet sich also eine Überschlußladung aus, die in der Lösung durch eine Ladung entgegengesetzten Vorzeichens, aber gleicher Größe, kompensiert wird.

Abb. 3. 1 (a) zeigt die Phasengrenze für den Fall, daß die Metalloberfläche positive und die Lösung negative Ladung trägt. Da Metalle sehr gute Leiter sind, erstreckt sich die Ladung auf der Metallseite auf eine sehr dünne Randschicht (ca 1 Å). Die Dicke der Ladungsrandsschicht auf der Lösungsseite wird von der Konzentration der Ionen bestimmt. In verdünnten Elektrolyten kann sie sich über einige 10 Å erstrecken.

Die resultierende Ladungsverteilung an der Phasengrenze wirkt wie ein Plattenkondensator mit sehr geringem Plattenabstand und wird elektrolytische *Doppelschicht* genannt. Über diese Doppelschicht fällt ein Potential ab, welches bis zu einigen Volt betragen kann und das im folgenden als Potentialabfall über die Doppelschicht ϕ_{DL} bezeichnet wird. Es gibt ein Potential, bei der das Metall gegen den Elektrolyten ungeladen ist: Es wird als Nullladungspotential oder point of zero charge (pzc) bezeichnet [100]. Wird die elektrochemische Zelle potentiostatisch kontrolliert, so ist die extern angelegte Spannung konstant. Im Elektrolyten fällt ein IR-Abfall ab, der mit dem Doppelschichtpotential zusammen die externe Spannung ergibt (siehe Abb. 3. 1 (b)).

3.2 Doppelschichtmodelle

Das Modell für die Phasengrenze, welches Gouy und Chapman entwickelt haben, geht davon aus, daß die Lösung aus punktförmigen Ionen in einem dielektrischen Kontinuum besteht. Die Metallelektrode wird als perfekter Leiter modelliert. Die Ionenverteilung wird dann aus der Elektrostatik berechnet. Aus der Lösung der Poisson-Gleichung mit geeigneten Randbedingungen bekommt man die Potentialverteilung, und durch Integration über die Systemlänge die Oberflächenladungsdichte ρ . Dann kann man die differentielle Doppelschichtkapazität

$$C_{DL} = \frac{\partial \rho}{\partial \phi_{DL}} \quad (3. 1)$$

berechnen und erhält:

$$C_{DL} = \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \kappa \cdot \cosh \left[\frac{z \cdot e_0 \cdot \phi_{DL}}{2k_B T} \right], \quad (3.2)$$

wobei e_0 die Elementarladung, z die Ladungszahl der Ionen in der Lösung, ε die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und ε_0 die des Vakuums ist. k_B ist die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur und κ die inverse Debye-Länge. Dabei wird der Potentialabfall über die Doppelschicht auf das Nullladungspotential bezogen.

Die so bestimmte Kapazität stimmt mit experimentellen Werten bei geringen Elektrolytkonzentrationen recht gut überein. Bei höheren Konzentrationen allerdings sagt die Theorie zu geringe Werte voraus.

Nach der Theorie von Helmholtz berechnet man die Kapazität einfach aus dem Plattenkondensatormodell. Der Plattenabstand ist gegeben durch die Ausdehnung eines solvatisierten Ions. Nach diesem Modell werden die Werte der Kapazität C_{DL} für große Elektrolytkonzentrationen gut angenähert, für kleine allerdings verfehlt.

Stern verbindet die beiden oben besprochenen Ansätze und teilt den Elektrolyten in zwei Bereiche ein: die starre und die diffuse Doppelschicht. Die starre Doppelschicht besteht aus der ersten, fest haftenden Ionenlage der Flüssigkeit an der Elektrode. Die diffuse Doppelschicht erstreckt sich in die Raumladungszone dort, wo die Ionen nicht mehr starr aneinander haften. Man erhält:

$$\frac{1}{C_{DL}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}}, \quad (3.3)$$

wobei C_H die Helmholtz-Kapazität und C_{GC} die von dem Modell von Gouy und Chapman vorausgesagte Kapazität darstellt. Dieses kombinierte Modell gibt die experimentellen Werte gut wieder. Die Ausdehnung d_{DL} der diffusen Doppelschicht ist elektrolytkonzentrationsabhängig:

$$d_{DL} \propto \frac{1}{\sqrt{I_s}} = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{2} \cdot \sum_{i=1}^N z_i^2 \cdot c_i}}, \quad (3.4)$$

dabei ist I_s die Ionenstärke, c_i die Konzentration und z_i die Ladungszahl der Spezies i . N bezeichnet die Anzahl der unterschiedlichen Ionen.

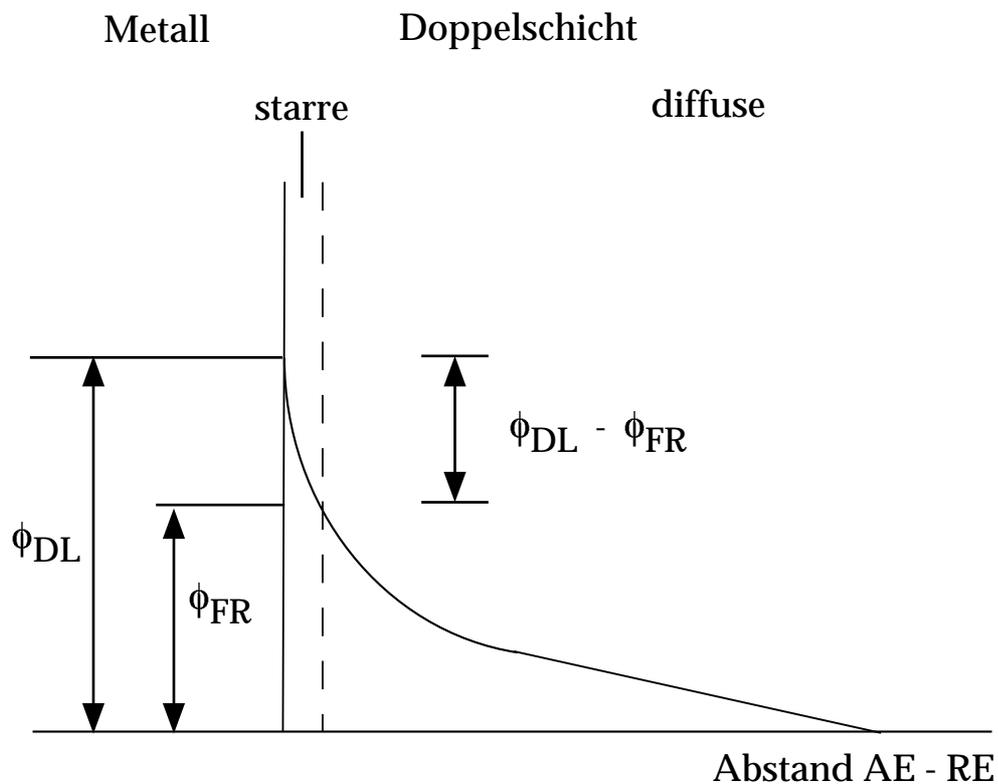


Abb. 3. 2 Potentialabfall über die starre und die diffuse Doppelschicht.

Wenden wir uns nun der Modellierung der an der Phasengrenze ablaufenden Reaktionen zu.

3.3 Elektronentransferreaktionen

Elektrochemische Reaktionen sind Reaktionen, bei denen Ladung durch die Phasengrenze fließt. Dabei können Elektronen zwischen Elektrode und Reaktanden übertragen werden, können Ionen an Elektroden entladen werden oder entstehen.

Nehmen wir den einfachsten Fall einer Elektronenübertragungsreaktion auf ein Ion, das sich in der äußeren Helmholtz-Schicht befindet, an.

Die Geschwindigkeit v der Reaktion ist gegeben durch die Geschwindigkeit der Oxidation (anodische Reaktion) und der Reduktion (kathodische Reaktion):

$$v = k_{ox} \cdot c_{red} - k_{red} \cdot c_{ox} \quad (3.5)$$

Wobei c_{red} und c_{ox} die Konzentrationen der reduzierten und der oxidierten Spezies darstellen, während k_{ox} und k_{red} die dazugehörigen Geschwindigkeitskonstanten sind. Der Konvention nach sind anodische Ströme positiv und kathodische negativ. Nach der Theorie des aktivierten Komplexes sind die Geschwindigkeitskonstanten Funktionen der freien Aktivierungsenthalpien G_{ox} und G_{red}

$$k_{\text{ox}} = A \cdot \exp\left[\frac{-\Delta G_{\text{ox}}(\phi_{\text{DL}})}{RT}\right] \text{ und } k_{\text{red}} = A \cdot \exp\left[\frac{-\Delta G_{\text{red}}(\phi_{\text{DL}})}{RT}\right]. \quad (3.6)$$

Dabei ist A eine Konstante.

Entwickelt man die freie Aktivierungsenthalpie um das Standardgleichgewichtspotential E_0 in einer Taylor-Reihe und zieht lediglich Terme erster Ordnung in Betracht, so erhält man für die Stromdichte $i_{\text{reac}} = nF \cdot v$ der Reaktion die Butler-Volmer-Gleichung:

$$i_{\text{reac}} = nF \cdot k_0 \cdot c_{\text{red}} \cdot \exp\left[\frac{\alpha \cdot nF \cdot (\phi_{\text{DL}} - E_0)}{RT}\right] - nF \cdot k_0 \cdot c_{\text{ox}} \cdot \exp\left[\frac{-(1-\alpha) \cdot nF \cdot (\phi_{\text{DL}} - E_0)}{RT}\right]. \quad (3.7)$$

n ist die Anzahl der übertragenen Elektronen, k_0 eine Konstante und α der anodische Durchtrittsfaktor (der ca. $\frac{1}{2}$ beträgt). Bei großen anodischen Überspannungen überwiegt der Oxidationsstrom, bei kathodischer Überspannung der Reduktionsstrom, so daß in der Regel nur einer der beiden Terme berücksichtigt werden muß.

Ist die Leitfähigkeit klein, unterscheidet sich das elektrostatische Potential an dem Ort der Reaktion von dem im Inneren der Lösung. Dies hat zwei Effekte zur Folge, die als Frumkinsche Doppelschichtkorrekturen bezeichnet werden [101, 102]. Erstens unterscheidet sich die Oberflächenkonzentration c_s von der Konzentration in der Lösung, steht aber mit ihr im Gleichgewicht und ist gegeben durch:

$$c_s = c_0 \cdot \exp\left[-\frac{z \cdot e_0 \cdot \phi_{\text{Fr}}}{k_B T}\right], \quad (3.8)$$

wenn c_0 die Konzentration in der Lösung, ϕ_{Fr} das Potential am Reaktionsort und z die Ladungszahl der reagierenden Spezies ist.

Zweitens ändert sich bei Anlegen einer Überspannung $\eta = \phi_{DL} - E_0$ die freie Enthalpie des Elektronentransfers um $e_0[\eta - \phi_{Fr}(\eta)]$. Die Butler-Volmer-Gleichung muß demnach folgendermaßen modifiziert werden:

$$i_{\text{reac}} = nF \cdot k_0 \cdot c_{\text{red}} \cdot \exp\left[\frac{-\alpha \cdot nF \cdot \phi_{Fr}}{RT}\right] \cdot \exp\left[\frac{-\alpha \cdot nF \cdot (\phi_{DL} - \phi_{Fr} - E_0)}{RT}\right] - nF \cdot k_0 \cdot c_{\text{ox}} \cdot \exp\left[\frac{-\alpha \cdot nF \cdot \phi_{Fr}}{RT}\right] \cdot \exp\left[\frac{-(1-\alpha) \cdot nF \cdot (\phi_{DL} - \phi_{Fr} - E_0)}{RT}\right] \quad (3.9)$$

Werden Anionen reduziert oder Kationen oxidiert, so nimmt in der Nähe des Nullladungspotentials die Konzentration der reagierenden Spezies mit steigender Überspannung ab (siehe Gl. (3. 8)) und die Strom-Spannungs-Kurve weist einen Bereich negativ differentiellen Widerstandes auf, der um das Nullladungspotential herum liegt (siehe Abb. 3. 3).

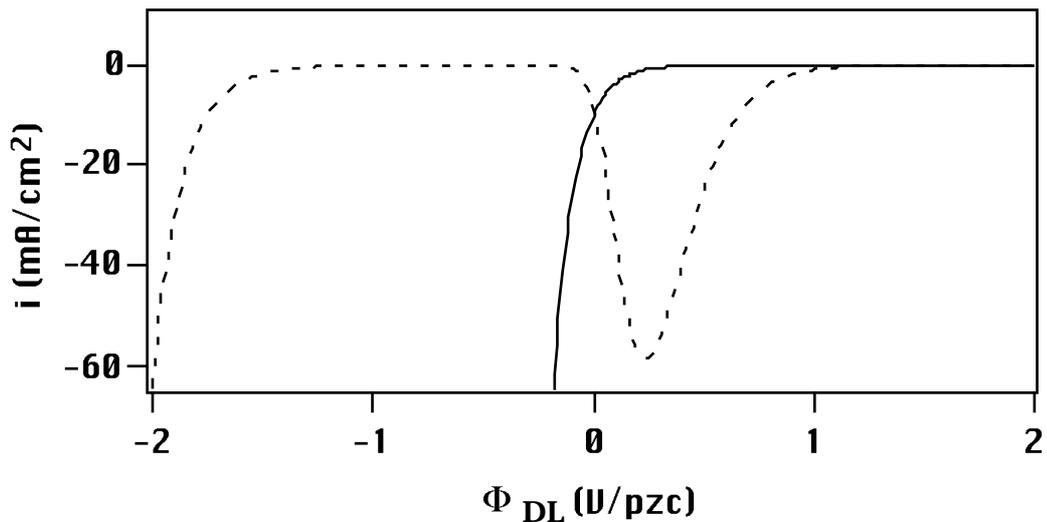


Abb. 3. 3 *Strom-Spannungs-Charakteristik für die Reduktion von Anionen bei hoher (durchgezogene Kurve) und bei geringer Elektrolytkonzentration (gestrichelte Kurve).*