

Elektrochemische Doppelschicht

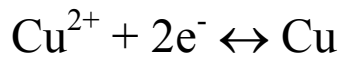
1. *Helmholtz-Modell*: Modell des Plattenkondensators
2. *Gouy-Chapman-Theorie*: diffuse Doppelschicht
3. *Stern-Theorie*: Kombination von Helmholtz- und Gouy-Chapman-Theorie
4. Die Doppelschichten und die Ursache elektrochemischer Reaktionen

Literatur: Hamann/Vielstich 3.4

<http://userpage.fu-berlin.de/~lap/lpPCIII.htm>

1. Helmholtz: Modell des Plattenkondensators

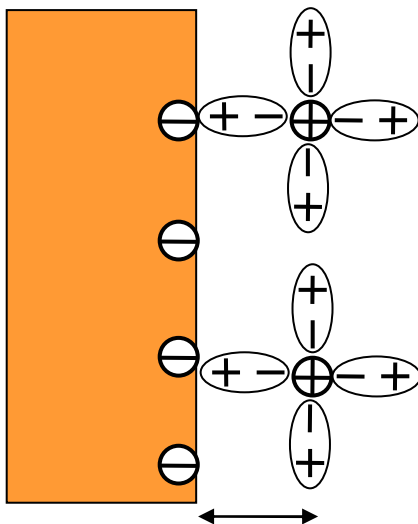
Beispiel: ein Metallstück tauche in eine Metallsalzlösung ein:



Je nach der Gleichgewichtslage wird nun entweder die Hin- oder die Rückreaktion bevorzugt ablaufen, wodurch im Metall ein Elektronenüberschuß oder –unterschluß entsteht.

→ Oberflächenladungen im Metall, welche entgegengesetzt geladene Ionen in der Lösung anziehen:

Entstehung einer elektrischen *Doppelschicht* aus zwei parallelen Ladungsschichten (*H.v.Helmholtz 1821-1894, 1853, 1879*).



Dicke: $\frac{1}{2}$ des Durchmessers **a** der solvatisierten Ionen

Eigenschaften: relativ fest gebunden, starr:

„starre Doppelschicht“, „Helmholtzschicht“

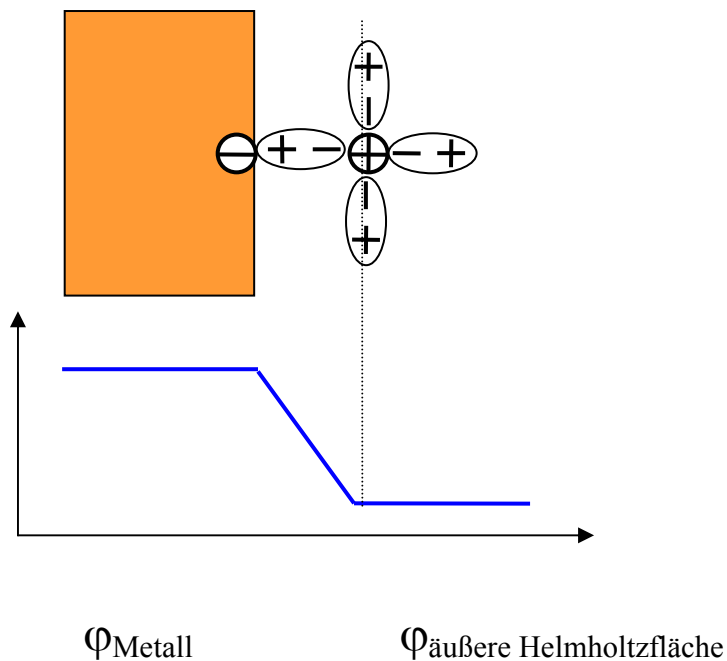
Zwischen den beiden Ladungsschichten ist ein ladungsfreier Raum: Wo es aber keine Quellen oder Senken des elektrischen Potentials gibt, kann dieses sich nur linear ändern:

Dies folgt aus der Poisson-Gleichung:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_r \epsilon_0} \text{ mit } \rho = 0$$

zweimalige Integration:

$$\varphi = C_1 \cdot x + C_2$$



Folgerungen:

a) enorme elektrische **Feldstärke** innerhalb der Schicht:

Beispiel: $\Delta\phi = 200 \text{ mV}$, $a/2 = 0.2 \text{ nm} \rightarrow$

Feldstärke $E = 10^9 \text{ V/m}$!

Zum Vergleich: die Durchschlagsfeldstärke (Ionisation, Funkenüberschlag) für trockene Luft ist ca. $2 \cdot 10^6 \text{ V/m}$, für Quarzglas ca. 10^8 V/m

b) verhält sich wie ein Plattenkondensator mit sehr hoher

Kapazität:

Kapazität pro Fläche beim Plattenkondensator:

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{d}, \text{ Wasser: } \epsilon_r = 78,5 \rightarrow C = 350 \mu\text{F}/\text{cm}^2$$

(in Wirklichkeit kleiner, ca. $50 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, da ϵ_r in der starren Doppelschicht kleiner ist)

2. Gouy-Chapman: Die diffuse Doppelschicht

Da das elektrische Feld der geladenen Elektrodenoberfläche aber weiter reicht, als die starre Doppelschicht dick ist, werden auch in größeren Abständen Ionen angezogen bzw. abgestoßen. Andererseits versucht die Wärmebewegung jede Ordnung der Ionen wieder aufzulösen:

So entsteht die *diffuse Doppelschicht*!

Das ist völlig analog zum Debye-Hückel-Modell der Ionenwolke um ein Zentralion herum!

Unterschied: ebene Geometrie statt radialsymmetrische Geometrie → „Raumladungszone“ statt „Ionenwolke“

Ableitung der Verteilung der Ladungen bzw. des Potentialverlaufs nach *Gouy 1854-1926 (1910)* und *Chapman 1869-1958 (1913)* ist dann auch völlig analog, mit den gleichen Annahmen:

- I) Die elektrostatische Wechselwirkungsenergie ist viel kleiner als die mittlere kinetische Energie der Ionen. (Achtung: Hier gilt dies nur für kleine Potentialdifferenzen, ca. 25-80 mV!)

- II) die Raumladungszone wird als ein Kontinuum betrachtet
- III) die Dielektrizitätskonstante wird identisch zu der des reinen Lösungsmittels angenommen

Grundgleichungen:

a) Poissongleichung:

$$\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon_r\varepsilon_0} \quad (\text{P})$$

b) Boltzmannverteilung im Potentialfeld:

$$\rho(x) = \sum_i z_i e n_i^0 \cdot \exp\left(-\frac{z_i e \varphi(x)}{kT}\right) \quad (\text{B})$$

Einsetzen von (B) in (P) ergibt die Poisson-Boltzmann-Gleichung, welche nur noch das Potential φ enthält. Diese lässt sich analytisch lösen. Wenn jedoch die Annahme (I) angewandt wird, wird die Lösung ziemlich einfach:

$$\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} = \frac{2N_A e^2 I}{\varepsilon_r \varepsilon_0 kT} \varphi(x) \quad \text{mit} \quad I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i$$

bzw.

$$\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} = \left(\frac{1}{\kappa}\right)^2 \varphi(x) \quad (\text{PB}) \quad \text{mit} \quad \frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{2N_A e^2 I}{\varepsilon_r \varepsilon_0 kT}}$$

mit κ - **Debye-Länge** bzw. hier: Dicke der diffusen Doppelschicht! (Übrigens: Debye+Hückel waren später, erst 1923!)

Vereinbarungen (ohne Einschränkung der Allgemeinheit!):

- der Nullpunkt von x liegt in der äußeren Helmholtzschicht
- das Potential im Innern der Lösung wird mit Null angesetzt: $\varphi_L = 0$

Lösungsansatz: $\varphi \propto \exp(-\lambda x)$, λ - unbekannt

Einsetzen in Gleichung (PB) ergibt schließlich.

$$\lambda_{1,2} = \pm \frac{1}{\kappa}$$

→ allgemeine Lösung mit zwei Integrationskonstanten:

$$\varphi(x) = C_1 \cdot \exp\left(\frac{x}{\kappa}\right) + C_2 \cdot \exp\left(-\frac{x}{\kappa}\right)$$

Randbedingung rechts: $x \rightarrow \infty$: $\varphi \rightarrow \varphi_L = 0$

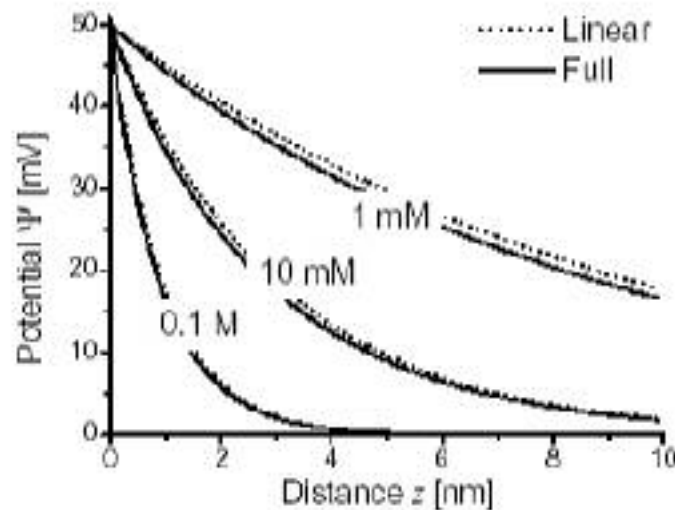
→ $C_1 = 0$!

Randbedingung links: $x = 0$: $\varphi = \varphi_0$

→ $C_2 = \varphi_0$!

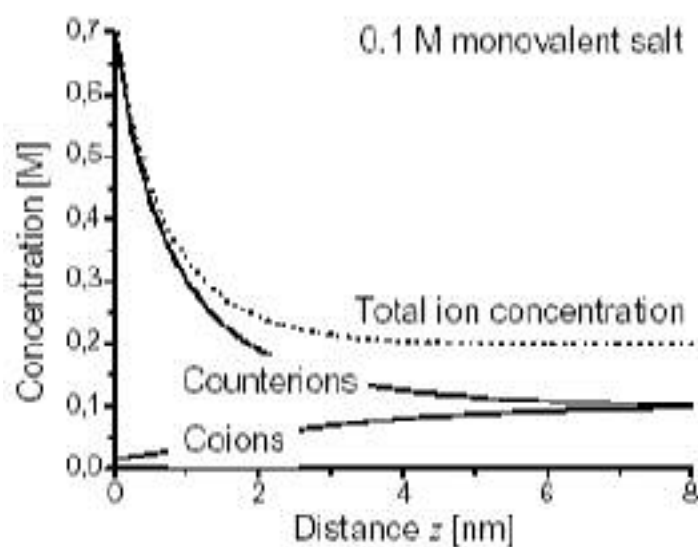
Ergebnis: $\varphi(x) = \varphi_0 \cdot \exp\left(-\frac{x}{\kappa}\right)$

Potentialverteilung in der Doppelschicht



da $\rho(x) = -\epsilon_r \epsilon_0 \frac{d^2 \varphi(x)}{dx^2} = -\frac{\epsilon_r \epsilon_0 \varphi_0}{\kappa^2} \exp\left(-\frac{x}{\kappa}\right)$

→ die Überschuß-Ladungsdichte ist auch eine Exponentialfunktion!



$\varphi_0 = 50 \text{ mV}$

Dann ist die gesamte Überschussladung:

$$\sigma = -\sigma_M = \int_0^{\infty} \rho(x) dx = -\frac{\epsilon_r \epsilon_0 \varphi_0}{\kappa}$$

→ Wenn sich das Elektrodenpotential nicht vom Potential in der Lösung unterscheidet, dann ist die Überschussladung in der diffusen Doppelschicht (und damit auch die Ladung des Metalls!) gleich Null: „Nullladungspotential“

Lösung der exakten Gleichung ohne Linearisierung hätte ergeben (für 1-1-Elektrolyten):

$$\sigma = -\sqrt{8kT\epsilon_r\epsilon_0n^0} \sinh\left(\frac{ze\varphi_0}{2kT}\right)$$

differentielle Kapazität:

$$C = \frac{d\sigma}{d\varphi_0} = -\sqrt{\frac{2z^2e^2\epsilon_r\epsilon_0n^0}{kT}} \cosh\left(\frac{ze\varphi_0}{2kT}\right)$$

hat ein Minimum genau im Nullladungspotential!

Kritik der Gouy-Chapman-Theorie:

- Versagen bei hohen Elektrolytkonzentrationen,
- viel zu hohe Kapazitätswerte
- anderer Kapazitätsverlauf bei größeren Potentialdifferenzen

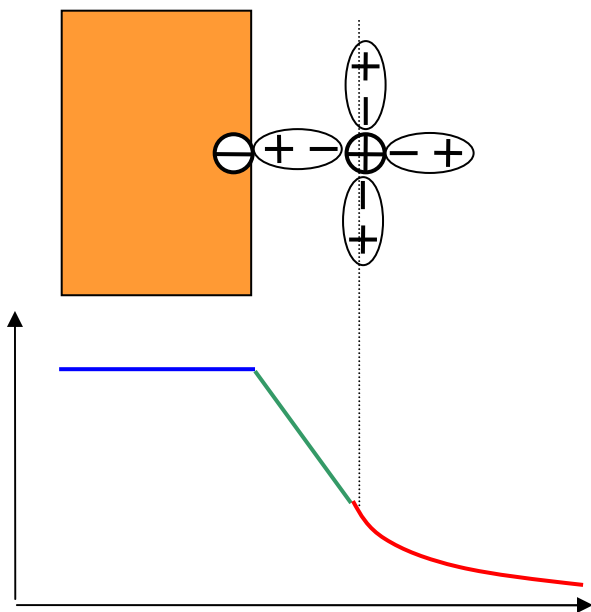
3. Stern-Theorie der Doppelschicht

Stern 1888-1969 (1924): Gouy-Chapman-Stern-Modell (GCS):

Ionen sind nicht punktförmig → können nicht beliebig nahe an die Elektrodenoberfläche kommen: es existiert eine Ebene im Abstand x_2 von der Elektrode, hinter welche die Ionen nicht mehr kommen können (äußere Helmholtzschicht).

$0 < x < x_2$: linearer Potentialabfall $\phi_0 \rightarrow \phi_2$ (Helmholtz)

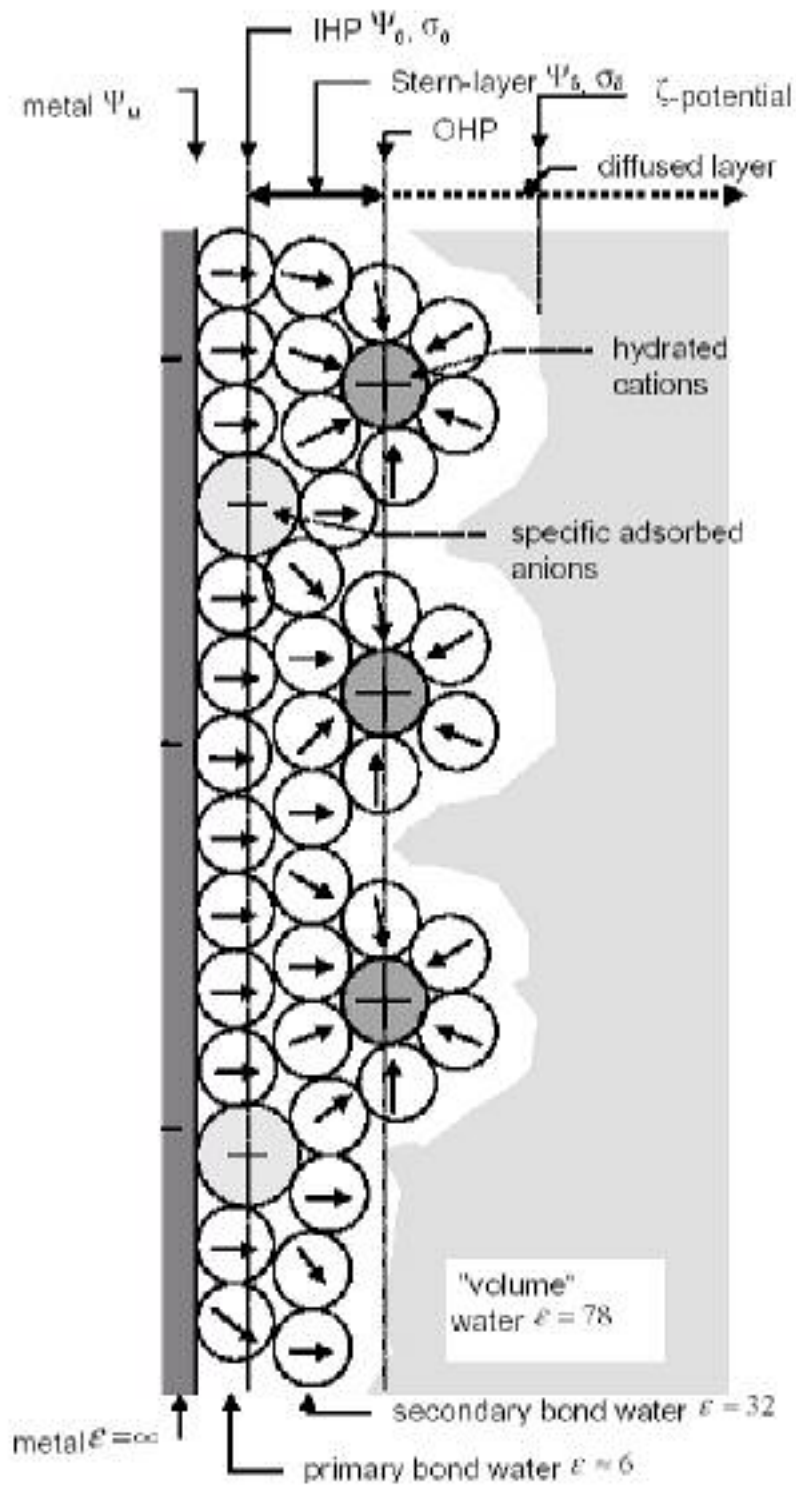
$x_2 < x < \infty$: Gouy-Chapman-Schicht $\phi_2 \rightarrow \phi_s$



⇒

$$\frac{1}{C_d} = \frac{1}{C_d^H} + \frac{1}{C_d^{GC}(\phi_0)}$$

Reihenschaltung beider Kapazitäten → kleinere Gesamtkapazität!



4. Die Doppelschichten und die Ursache elektrochemischer Reaktionen

Zur Erinnerung:

Elektrochemische Reaktionen können nur an der *Grenzfläche* Metall(Halbleiter)/Elektrolyt stattfinden: Wechsel von Elektronen- zu Ionenleitung

An diesen Grenzflächen bilden sich elektrische Doppelschichten mit sehr großen Feldstärken aus.

Diese *Doppelschichten*:

→ ermöglichen erst die elektrochemischen Reaktionen: elektrochemische Kinetik innerhalb der **Helmholtz-Schicht**, Theorie des aktivierten Zustandes, Butler-Volmer-Gleichung

→ beeinflussen sie positiv oder negativ: Potential- und Konzentrationsveränderungen durch die **Gouy-Chapman-Schicht**: Frumkin-Korrekturen