

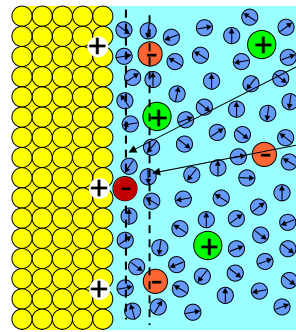
Metall – Elektrolyt Grenzfläche

Elektrochemische Doppelschicht:

- elektronische Überschussladung auf Metalloberfläche
- ionische Überschussladung in angrenzendem Elektrolyt

→ abhängig von Potential:

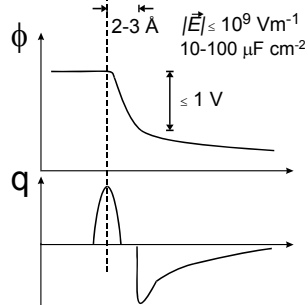
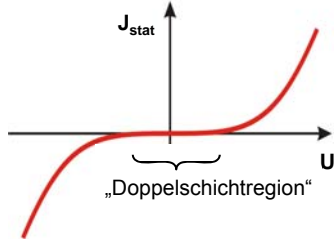
- hohe Oberflächenladung
- hohes elektrisches Feld
- hohe Kapazität



innere Helmholtzschicht
 („spezifische Adsorption“)

äußere Helmholtzschicht
 („nichtspezifische Adsorption“)

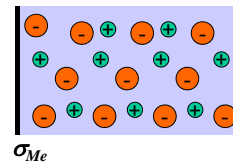
„ideal polarisierbare Elektrode“



Gouy-Chapman Theorie

Annahmen:

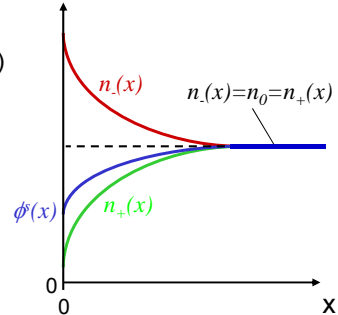
- Metallelektrode: idealer Leiter mit Oberflächenladungsdichte σ_{Me}
- Elektrolyt: Punktladungen in homogenem dielektrischen (ϵ) Medium
- keine chemischen Wechselwirkungen Ionen-Metall



Gouy-Chapman Theorie

Grundidee:

- **Elektrostatische Wechselwirkung** (→ Ordnung)
- **Thermische Bewegung** (→ zufällige Anordnung)
 - senkrecht zur Oberfläche graduelle Verteilung von
 - Anionendichte $n_-(x)$
 - Kationendichte $n_+(x)$
 - elektrostatischem Potential in Lösung $\phi(x)$



→ diffuse Doppelschicht

Im folgenden explizit für gleiche Ladungszahlen $z^+ = z^- = z$ der Ionen (z.B. NaCl)

Gouy-Chapman Theorie

Lösung durch Kombination von:

- **Poissongleichung** für $\phi^s(x)$: $\partial^2 \phi^s / \partial x^2 = -\rho_q(x) / \epsilon_0 \epsilon$

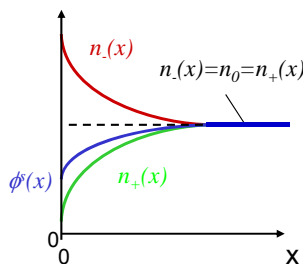
mit Ladungsdichte im Elektrolyten $\rho_q(x) = ze_0 [n_+(x) - n_-(x)]$ und $\phi^s(\infty) \equiv 0$

- **Boltzmannstatistik** für $n_-(x)$, $n_+(x)$:

$$n_+(x) = n_0 \cdot e^{-E_{el.stat.} / k_B T} = n_0 \cdot e^{-ze_0 \phi^s(x) / k_B T}; n_-(x) = n_0 \cdot e^{ze_0 \phi^s(x) / k_B T}$$

→ Poisson-Boltzmann Gleichung:

$$\frac{\partial^2 \phi^s}{\partial x^2} = -\frac{ze_0 \cdot n_0}{\epsilon_0 \epsilon} \cdot \left[e^{-ze_0 \phi^s(x) / k_B T} - e^{ze_0 \phi^s(x) / k_B T} \right]$$



Randbedingung:

$$\int_0^{\infty} \rho_q(x) dx = -\sigma_{Me}$$

Gouy-Chapman Theorie

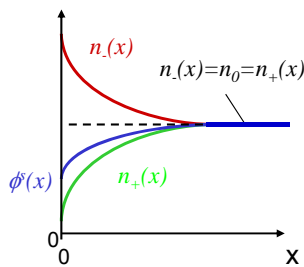
Ladungsdichte und Potentialverlauf vor Oberfläche:

Für kleine Ladungsdichte σ_{Me} exponentielle Abschirmung mit der Debyelänge L_D :

$$\phi^s(x) = \frac{\sigma_{Me} \cdot L_D}{\epsilon_0 \epsilon} \cdot e^{-x/L_D} ; \quad \rho_q(x) = \frac{\sigma_{Me}}{L_D} \cdot e^{-x/L_D}$$

$$L_D \equiv \text{Debye'sche Abschirmlänge} = \left(z e_0 \sqrt{2 n_0 / \epsilon \epsilon_0 k_B T} \right)^{-1}$$

$n_0 \equiv$ Anzahl Ionen in Elektrolyt pro Volumen



Gouy-Chapman Theorie

Doppelschichtkapazität (pro Einheitsfläche):

Für kleine Ladungsdichten ist C konstant: $C = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{L_D}$

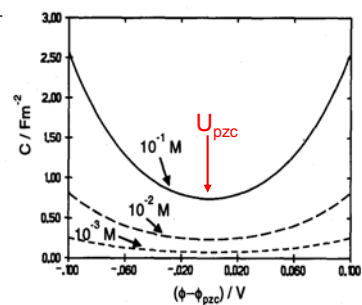
Exakte Lösung der Poisson-Boltzmann Gleichung

→ differentielle Kapazität:

$$C_d \equiv \frac{\partial \sigma}{\partial \phi^s} = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{L_D} \cdot \cosh \left[\frac{z e_0}{2 k_B T} (U - U_{pzc}) \right]$$

→ Minimum in C am Nullladungspotential

$$U_{pzc} \equiv U(\sigma_{Me} = 0)$$



W. Schmickler, Interfacial electrochemistry

Beispiel: 1-1 Elektrolyt (NaCl), 300 K

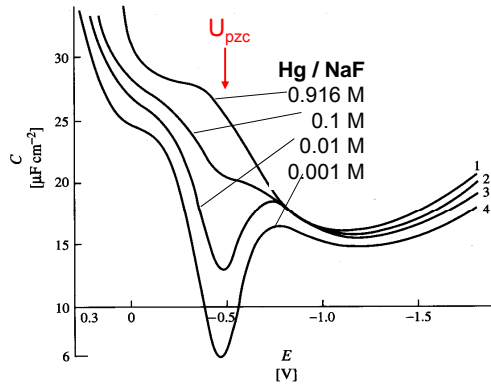
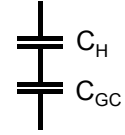
$c / \text{mol dm}^{-3}$	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	(10^{-1})
L_D / nm	30.4	9.6	3.04	(0.96)
$C_{d,\text{min}} / \text{F m}^{-2}$	0.02	0.07	0.22	(0.7)

Helmholtzkapazität

Höhere Elektrolytkonzentrationen → Systematische Abweichungen von Gouy-Chapman Theorie:

$$C_d = \left[\frac{1}{C_{GC}} + \frac{1}{C_H} \right]^{-1}$$

C_{GC} ≡ Gouy-Chapman Kapazität; C_H ≡ Helmholtzkapazität;



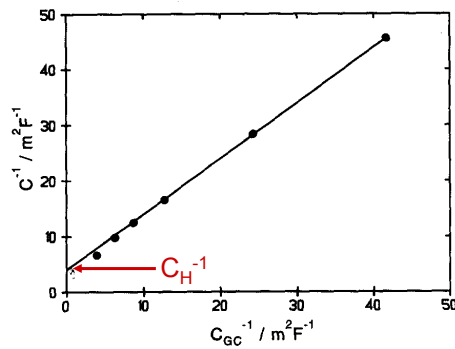
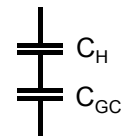
D.C. Grahame, Chem.Rev. 41, 441 (1947)

Helmholtzkapazität

Höhere Elektrolytkonzentrationen → Systematische Abweichungen von Gouy-Chapman Theorie:

$$C_d = \left[\frac{1}{C_{GC}} + \frac{1}{C_H} \right]^{-1}$$

C_{GC} ≡ Gouy-Chapman Kapazität; C_H ≡ Helmholtzkapazität;



W. Schmickler, Interfacial electrochemistry

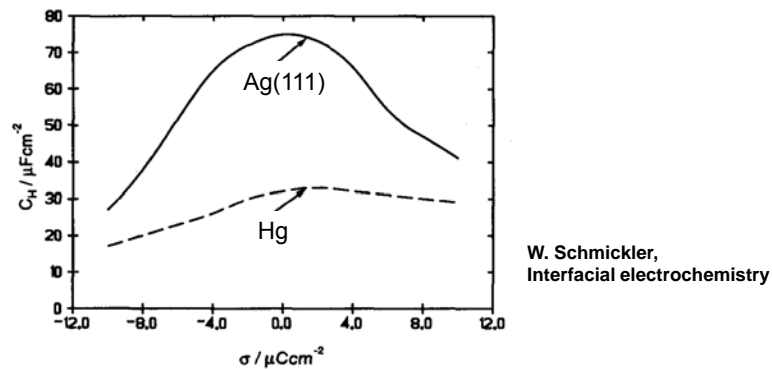
Helmholtzkapazität

Ursprung der Helmholtzkapazität:

- atomare Struktur der Flüssigkeit nahe der Oberfläche (wg. endlicher Ionen-
größe muss gelten $x \geq d_{\text{äußere Helmholtzschicht}}$).

Dielektrische Sättigung bei hohen $\sigma_{ME} \rightarrow$ Maximum in C_H am
Nullladungspotential

- Elektronische Struktur der Metalloberfläche



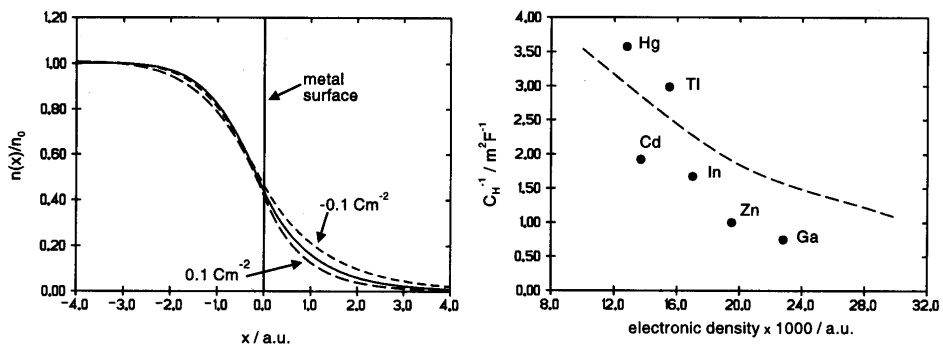
Schmickler-Henderson Theorie

Grundidee:

Hohe Polarisierbarkeit der Elektronen an Metalloberfläche

$\rightarrow \Delta\phi$ wird teilweise kompensiert durch Änderung des Oberflächenpotentials χ

\rightarrow Beitrag zu C_H (abhängig von elektronischer Struktur des Metalls)

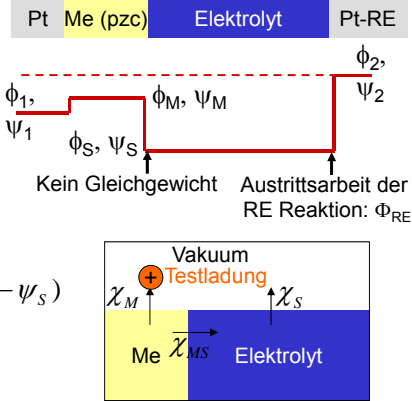


Nullladungspotential

Korrelation mit Austrittsarbeit des Metalls:

Betrachte Metallelektrode am pzc, gemessen gegen Referenzelektrode. Unter der Annahme gleicher Austrittsarbeiten Φ_{Pt} der beiden Pt-Drähte ($\rightarrow \chi_1$ und χ_2 identisch) gilt:

$$\begin{aligned}
 U_{pzc} &= \phi_1 - \phi_2 \\
 &= \psi_1 - \psi_2 \\
 &= (\psi_1 - \psi_M) + (\psi_M - \psi_S) + (\psi_S - \psi_2) \\
 &= [(\Phi_M - \Phi_{Pt}) + (\Phi_{Pt} - \Phi_{RE})] / e_0 + (\psi_M - \psi_S) \\
 &= [\Phi_M - \Phi_{RE}] / e_0 + (\psi_M - \psi_S) \\
 &= [\Phi_M - \Phi_{RE}] / e_0 - \chi_M + \chi_{MS} + \chi_S
 \end{aligned}$$



Keine Wechselwirkungen Metall-Lösung: $\chi_{MS} = \chi_M - \chi_S$

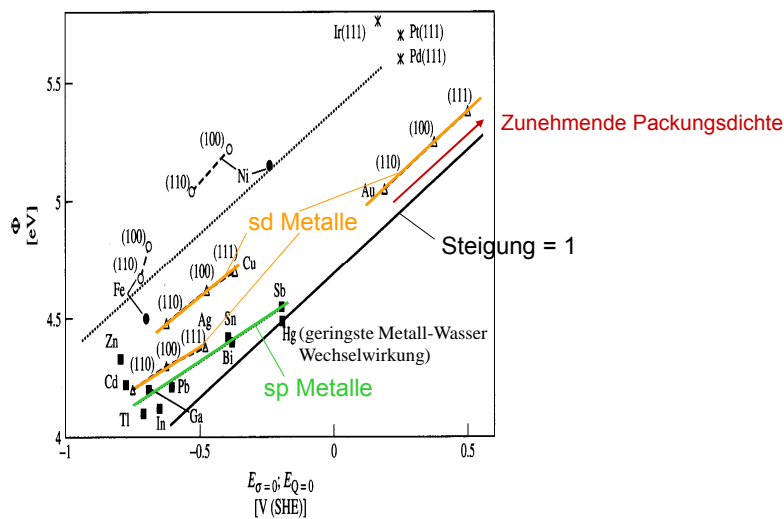
Wechselwirkungen Metall-Lösung: $\psi_M - \psi_S = \Delta\chi_M - \Delta\chi_S \ll [\Phi_M - \Phi_{RE}] / e_0$

$$\rightarrow U_{pzc} = [\Phi_M - \Phi_{RE}] / e_0 + \Delta\chi_M - \Delta\chi_S \approx [\Phi_M - \Phi_{RE}] / e_0$$

U_{pzc} ca. proportional zur Austrittsarbeit des Metalls (bei gleichem Lösungsmittel und RE)

Nullladungspotential

Korrelation mit Austrittsarbeit des Metalls



E. Lust, in: Encyclopedia of Electrochemistry, Vol.1, E. Gileadi, M. Urbakh (eds.), Wiley-VCH, Weinheim, 2002