

Justus Diercks  
 Paul Scherrer Institut  
 OVGA/011  
 Forschungsstrasse 111  
 5232 Villigen PSI  
 justus.diercks@psi.ch  
 0563102728

## Übung 5 - Phasengrenze Elektrode/Elektrolyte & Doppelschichtkapazität

### Aufgabe 1: Elektrochemische Doppelschicht

- a) Beschreiben Sie kurz die drei klassischen Ansätze zur Beschreibung der elektrochemischen Doppelschicht.
- b) Ein Pt-Stab mit einer Oberfläche von  $1.23 \text{ cm}^2$  tauche in eine wässrige NaCl-Lösung ( $\epsilon = 78$ ) der Temperatur  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  ein. Sie erzeugen nun eine negative Überschussladung auf diesem Stab, etwa indem Sie ihn gegenüber einem weiteren Pt-Stab, der ebenfalls in die Lösung taucht, als Kathode schalten. Die  $\text{Na}^+$ -Kationen werden sich nun aufgrund des Elektroneutralitätsprinzips an dieser Grenzschicht anreichern. Berechnen Sie die Kapazität der sich ausbildenden elektrochemischen Doppelschicht für Elektrolytkonzentrationen von  $1 \text{ M}$  und  $10^{-2} \text{ M}$  nach dem:

- (i) Helmholtz-Modell
- (ii) Gouy-Chapman-Modell
- (iii) Stern-Modell.

Der Durchmesser eines hydratisierten  $\text{Na}^+$ -Kations betrage dabei  $0.26 \text{ nm}$ . Die Dicke der diffusen Doppelschicht wird mit  $L_D$  bezeichnet und kann mit der folgenden Gleichung berechnet werden:

$$\frac{1}{L_D} = \sqrt{\frac{4e_0^2 N_A I}{\epsilon \epsilon_0 k_B T}} \text{ in } [\text{m}^{-1}] \text{ mit der Ionenstärke } I = \frac{1}{2} \sum_n z_n^2 c_n \text{ in } [\text{mol m}^{-3}]$$

a) Helmholz-Modell:

- Starre Doppelschicht
- Linearer Potentialabfall
- Paralleles Platten-Modell
- Doppelschichtkapazität unabhängig von Potential und Konzentration

Gouy-Chapman-Modell:

- thermische Bewegungen der Lösungsmittelmoleküle bzw. Ionen berücksichtigt
- diffuse Doppelschicht
- exponentialer Potentialabfall

Stern-Modell:

- Kombination von starrer und diffuser Schicht
- der Potenzialabfall ist linear in der starren und exponentiell in der diffusen Schicht
- Doppelschichtkapazität ergibt sich aus Reihenschaltung beider Schichten

b)

(i) Helmholtz-Modell

Die Kapazität eines Plattenkondensators ist gegeben durch  $C = \frac{\epsilon\epsilon_0 A}{d}$ , die spezifische,

auf die Fläche nomierte Kapazität durch  $\frac{C}{A} = \frac{\epsilon\epsilon_0}{d}$ . Der „Plattenabstand“  $d$  entspricht

dem Abstand der Ladungsschwerpunkte der Doppelschicht zur Elektrodenoberfläche

und ist hier gleich dem Radius des hydratisierten  $\text{Na}^+$ -Ions:  $d = \frac{1}{2}d_{\text{Na}^+} = 0.13 \text{ nm}$ .

$$C = \frac{\epsilon\epsilon_0 A}{d} = \frac{78 \cdot 8.85 \cdot 10^{-12} \cdot 1.23 \cdot 10^{-4}}{1.3 \cdot 10^{-10}} \cdot \frac{\text{CV}^{-1}\text{m}}{\text{m}} = 6.53 \cdot 10^{-4} \frac{\text{CV}^{-1}\text{m}}{\text{m}} = 653 \mu\text{F}$$

(ii) Gouy-Chapman-Modell

1 mol NaCl zerfällt bei vollständiger Dissoziation in 1 mol Na<sup>+</sup> und 1 mol Cl<sup>-</sup>, was bei der Berechnung der Ionenstärke  $I$  zu berücksichtigen ist. Diese lässt sich nach der Formel

$$I = \frac{1}{2} \cdot \left( z_{\text{Na}^+}^2 \cdot c_{\text{Na}^+} + z_{\text{SO}_4^{2-}}^2 \cdot c_{\text{SO}_4^{2-}} \right) \text{ berechnen.}$$

Für die zwei Konzentrationen ergeben sich folgende Werte (Konzentrationen in mol m<sup>-3</sup>):

$$I_{1M} = \frac{1}{2} \cdot (1^2 \cdot 1 \cdot 10^3 + 1^2 \cdot 1 \cdot 10^3) = 1000 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$I_{10^{-2}M} = \frac{1}{2} \cdot (1^2 \cdot 1 \cdot 10 + 1^2 \cdot 1 \cdot 10) = 10 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

Die Dicke der diffusen Doppelschicht  $L_D$  lässt sich nach folgendem Ausdruck berechnen:

$$L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0 k_B T}{4e_0^2 N_A}} \frac{1}{\sqrt{I}} = \sqrt{\frac{78 \cdot 8.85 \cdot 10^{-12} \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 298}{4 \cdot (1.6 \cdot 10^{-19})^2 \cdot 6.02 \cdot 10^{23}}} \frac{1}{\sqrt{I}} = 6.79 \cdot 10^{-9} \sqrt{\frac{\text{mol}}{\text{m}}} \cdot \frac{1}{\sqrt{I}}$$

$$L_D (1 M) = 0.21 \text{ nm} \text{ und } L_D (10^{-2} M) = 2.15 \text{ nm}$$

Die spezifischen Kapazitäten  $\frac{C_{diff}}{A} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{L_D}$  ergeben sich dann zu

$$\frac{C_{diff}}{A} (1 M) = 3,22 \text{ F} \cdot \text{m}^{-2} \text{ und } \frac{C_{diff}}{A} (10^{-2} M) = 0,32 \text{ F} \cdot \text{m}^{-2}.$$

(iii) Stern-Modell

Die Gesamtkapazität  $C_{DS}$  einer Reihenschaltung berechnet sich nach  $\frac{1}{C_{DS}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{diff}}$ ,

wobei diese Gleichung nur bei Vernachlässigung der spezifischen Adsorption auf der Elektrode und unter der Annahme einer 2-dimensionalen Flächenladung auf der Elektrodenoberfläche (letzteres ist bei metallischen Elektroden im ungeladenen Zustand meistens eine gute Näherung) gilt.

Für die 1 M Lösung ergibt sich aus  $\frac{1}{C_{DS}} = \left( \frac{1}{6,53E-4} + \frac{1}{3,97E-4} \right) \frac{1}{F}$  die

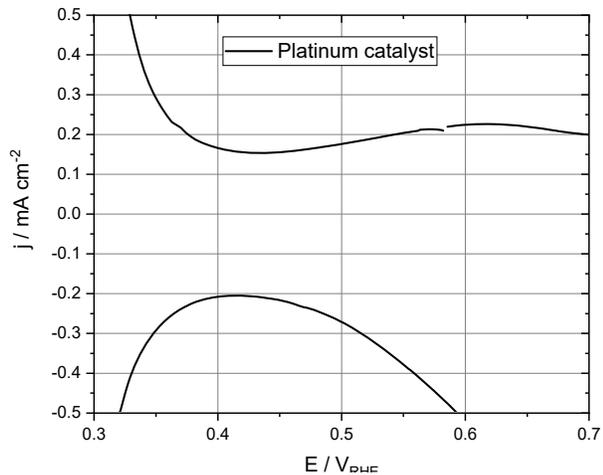
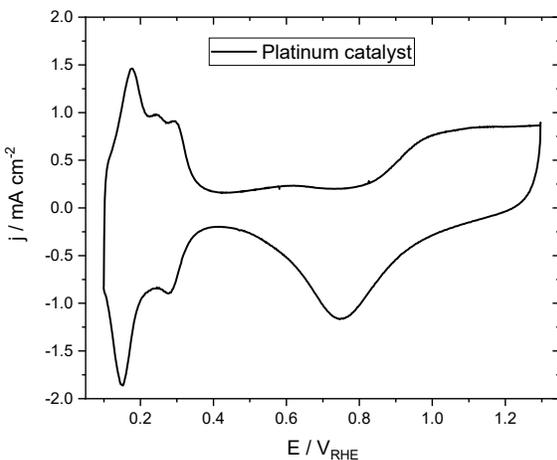
Gesamtkapazität zu  $C_{DS} \approx \underline{\underline{2,46E-4 F}}$ .

Für die  $10^{-2}$  M Lösung ergibt sich aus  $\frac{1}{C_{DS}} = \left( \frac{1}{6,53E-4} + \frac{1}{3,97E-5} \right) \frac{1}{F}$  die

Gesamtkapazität zu  $C_{DS} \approx \underline{\underline{3,74E-5 F}}$ .

### Aufgabe 2: Elektrochemischer Doppelschichtkondensator

Das zyklische Voltammogramm (CV) eines Platin Katalysators wurde mit einer Scanrate  $dE/dt$  von 10 mV/s an einer Elektrode mit einer geometrischen Fläche von  $0.2 \text{ cm}^2$  aufgezeichnet.



- Berechnen Sie die differentielle Doppelschichtkapazität bezogen auf die geometrische Fläche im Doppelschichtbereich für eine positive Scanrate. Schätzen Sie den Strom zur Berechnung der Kapazität mithilfe des angegebenen CV ab.
- Welche Stromdichte ist zu erwarten, wenn der Vorschub des Potentials während der Messung auf 50 mV/s erhöht wird?

a) Aus der Abbildung lässt sich aus dem Doppelschichtbereich der oberen Kurve (positive Scanrate) eine Stromdichte von ca. 0.15 mA ablesen. Die Potentialänderung mit der Zeit ist durch die Scanrate  $v$  gegeben:

$$I_d = C \cdot v$$

$$C_{\text{specific}} = \frac{j_d}{v} = \frac{0.15 \text{ mA cm}^{-2}}{10 \text{ mV s}^{-1}} = 0.015 \text{ A s V}^{-1} \text{ cm}^{-2} = 15 \text{ mF cm}^{-2}$$

b) Der Strom bei veränderter Scanrate lässt sich wieder nach dem Ausdruck bestimmen.

$$j_d = C_{\text{specific}} \cdot v = 15 \text{ mF cm}^{-2} \cdot 50 \text{ mV s}^{-1} = 75 \text{ mA cm}^{-2}$$

### Aufgabe 3: Adsorption nach Langmuir

Ein Gas A soll auf der Oberfläche einer Elektrode gemäss Langmuir'scher Adsorptionsisotherme adsorbiert werden. Dazu wird eine poröse Elektrode mit einer spezifischen Oberfläche von 20 m<sup>2</sup>/g und einer Masse von 4 mg in ein Volumen von 20 ml der Lösung von A mit einer Konzentration von 10<sup>-3</sup> mol getaucht.

a) Bestimmen Sie den Bedeckungsgrad ( $\beta=2.5 \cdot 10^7 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ). Welche Annahme muss getroffen werden?

b) Der Sättigungsbedeckungsgrad beträgt  $6 \cdot 10^{14} \text{ Moleküle/cm}^2$ . Bestimmen Sie die resultierende Konzentration von A (in mol/L) in der Lösung. War die Annahme gerechtfertigt?

a) Die Langmuir'sche Adsorptionsisotherme wird mit folgender Gleichung beschrieben:

$$\theta_0 = \frac{\beta c^0}{1 + \beta c^0}$$

Die Elektrodenoberfläche beträgt

$$A = 20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1} \cdot 0.004 \text{ g} = 0.08 \text{ m}^2 = 800 \text{ cm}^2$$

Der Bedeckungsgrad beträgt daher

$$\theta_0 = \frac{2.5 \cdot 10^7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \cdot 10^{-3} \text{ L cm}^{-3}}{1 + 2.5 \cdot 10^7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \cdot 10^{-3} \text{ L cm}^{-3}} = 0.96$$

Es gilt die Annahme, dass sich die Konzentration während des Adsorptionsprozesses nicht ändert.

b) Bei einer Sättigungsbedeckung von  $6 \cdot 10^{14}$  Moleküle/cm<sup>2</sup>, sind

$$n = \frac{800 \text{ cm}^2 \cdot 6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} \cdot 0.96}{6.02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 0.76 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

an der Elektrode absorbiert. Die verbleibende Konzentration der Lösung beträgt

$$c = \frac{c^0 \cdot V - n}{V} = \frac{10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \cdot 0.02 \text{ L} - 0.766 \cdot 10^{-6} \text{ mol}}{0.02 \text{ L}} = 0.96 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Die Annahme war daher gerechtfertigt, da sich die Konzentration in der Lösung nur geringfügig geändert hat.

Literatur:

[1] Hamann, Vielstich; *Elektrochemie* (2005), Wiley-VCH.

[2] Bard, Faulkner; *Electrochemical Methods* (2001), Wiley.