

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

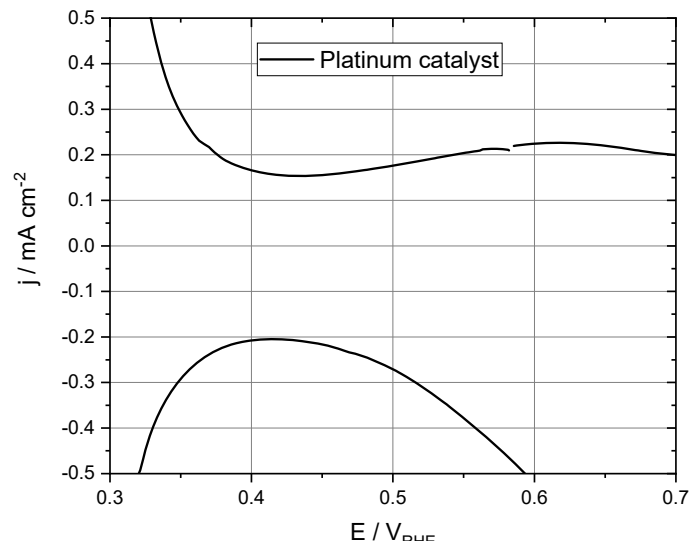
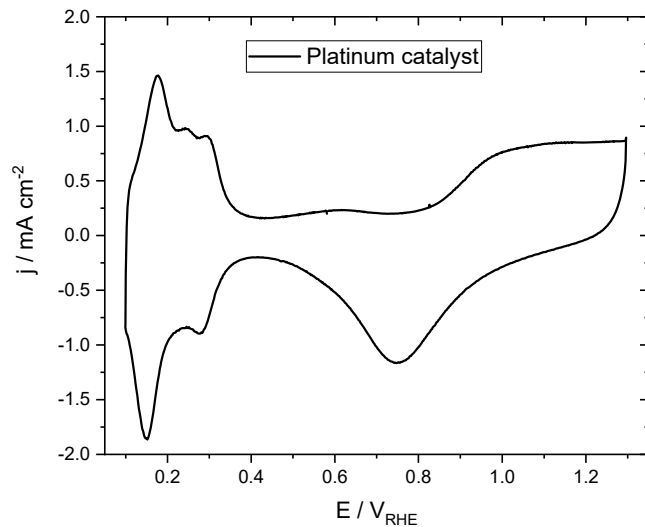
- a) Beschreiben Sie kurz die drei klassischen Ansätze zur Beschreibung der elektrochemischen Doppelschicht.
- b) Ein Pt-Stab mit einer Oberfläche von 1.23 cm^2 tauche in eine wässrige NaCl-Lösung ($\epsilon = 78$) der Temperatur $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ein. Sie erzeugen nun eine negative Überschussladung auf diesem Stab, etwa indem Sie ihn gegenüber einem weiteren Pt-Stab, der ebenfalls in die Lösung taucht, als Kathode schalten. Die 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 M und 10^{-2} M nach dem:
- (i) Helmholtz-Modell
 - (ii) Gouy-Chapman-Modell
 - (iii) Stern-Modell.

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

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

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 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?

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 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ und einer Masse von 4 mg in ein Volumen von 20 ml der Lösung von A mit einer Konzentration von 10^{-3} 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 $6 \cdot 10^{14} \text{ Moleküle}/\text{cm}^2$. Bestimmen Sie die resultierende Konzentration von A (in mol/L) in der Lösung. War die Annahme gerechtfertigt?

Literatur:

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

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