

Elektrochemische Doppelschicht

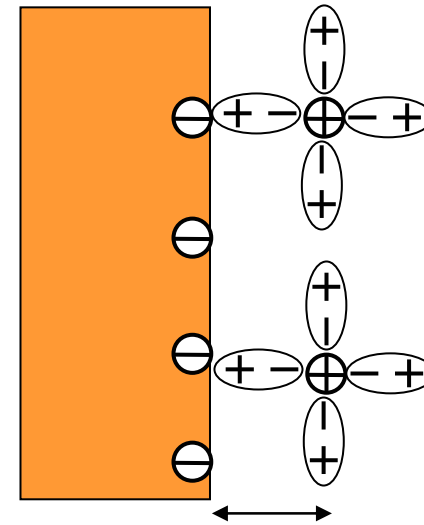
Zustandekommen einer elektrisch geladenen Schicht:

Beispiel: metallisches Kupfer tauche in eine Kupfersalzlösung ein:

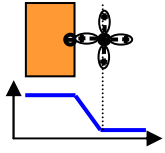


Je nach der Gleichgewichtslage wird nun entweder die Hin- oder die Rückreaktion bevorzugt ablaufen, wodurch im Metall ein Elektronenüberschuß oder – unterschluß entsteht.

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



→ elektrische *Doppelschicht* aus zwei parallelen Ladungsschichten (H.v.Helmholtz 1821-1894, 1853, 1879).



Elektrochemische Doppelschicht

Zustandekommen einer elektrisch geladenen Schicht:

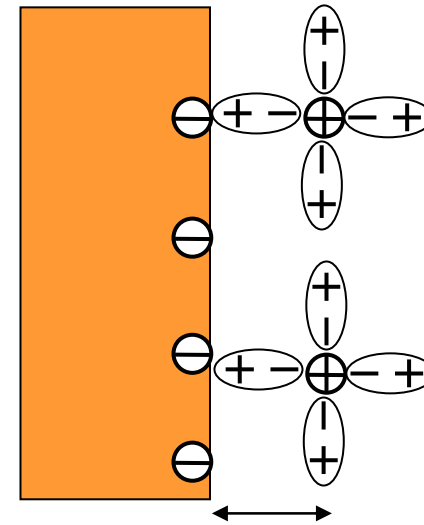
- Doppelschichten bilden sich aber auch durch Adsorption von Dipolen und nichtabgesättigten Bindungen

Das gesamte System ist elektroneutral;
Jedoch an der Grenzfläche gibt es eine
Ladungstrennung!!!

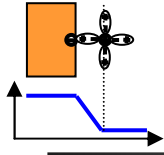
$$q_m + q_s = 0$$



Elektrochemische Doppelschicht



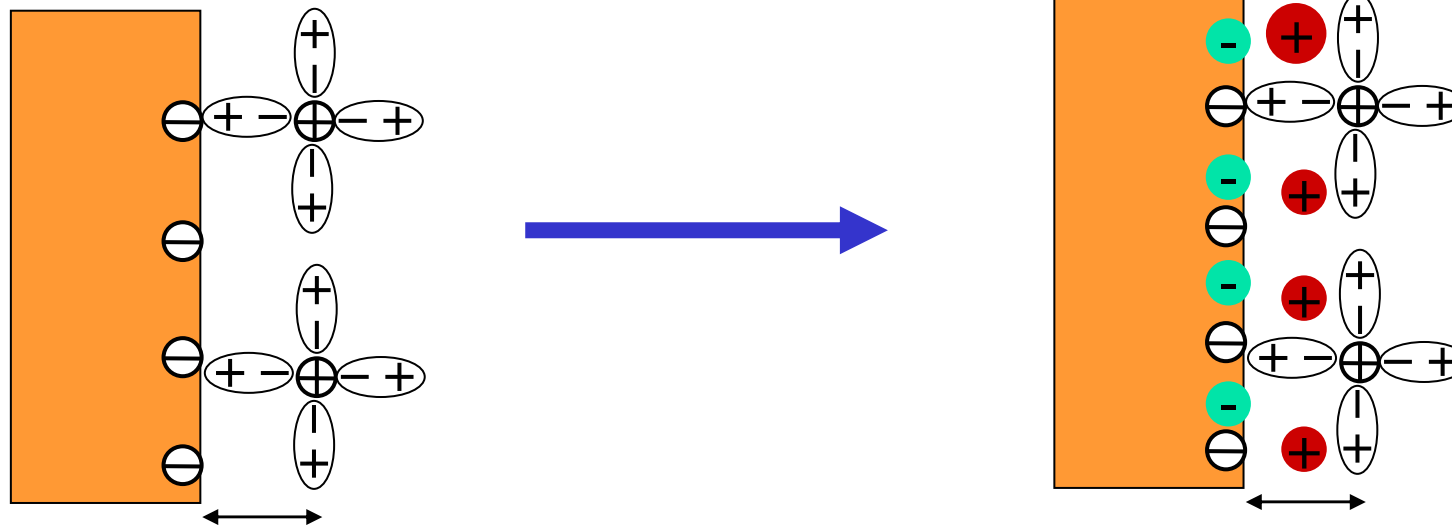
→ elektrische *Doppelschicht*
aus zwei parallelen
Ladungsschichten
(*H.v.Helmholtz 1821-1894,*
1853, 1879).



Elektrochemische Doppelschicht

Findet keine elektrochemische Reaktion statt, d, h, kein e^- Transfer

kann man eine äussere Zellspannung an das System anlegen und verändert damit die elektrochemische Doppelschicht:

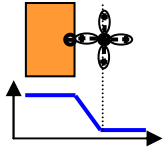


FU Berlin

Constanze Donner / Ludwig Pohlmann

2010

3



Elektrochemische Doppelschicht

- Wiederholung Potential und Oberflächenpotential

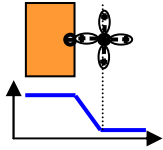
Inneres Potential = Galvanipotential

Definition: Überführung einer Probeladung q aus dem unendlichen wechselwirkungsfreien Vakuum längs des Weges s ins Innere der Phase α

$$\text{Galvanipotential } \varphi(x) = \frac{\text{elektrische Arbeit } \int_{\infty}^x q \tilde{E} dx}{\text{Probeladung } q}$$

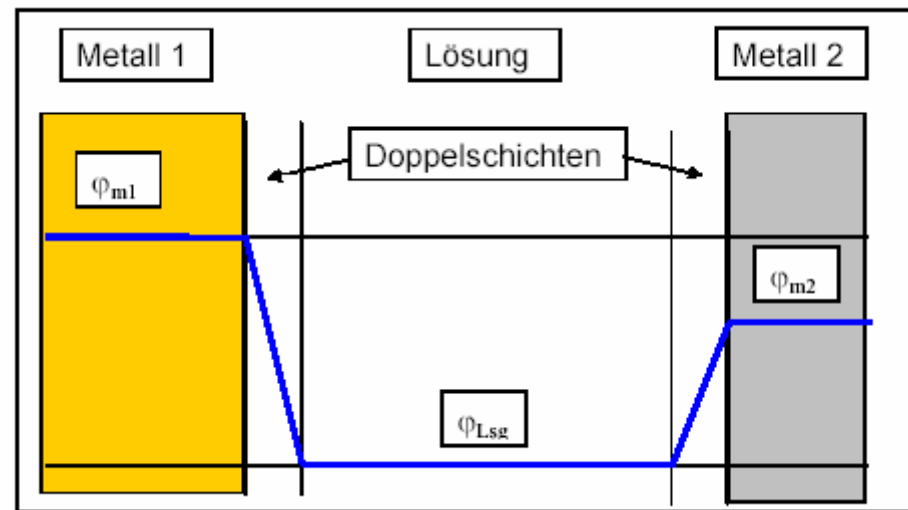
$$\varphi(x) = \frac{1}{q} \int_{\infty}^x \vec{F} d\vec{s} = \int_{\infty}^x \vec{E} d\vec{s} =$$

$$(\vec{F} = q\vec{E})$$



Elektrochemische Doppelschicht

Elektrochemische Zelle

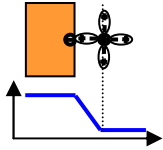


φ - Potentiale im Innern der Phasen (inneres Potential, Galvanipotential)

$$\Delta\varphi_1 = \varphi_{m1} - \varphi_{Lsg} \quad \text{und} \quad \Delta\varphi_2 = \varphi_{m2} - \varphi_{Lsg}$$

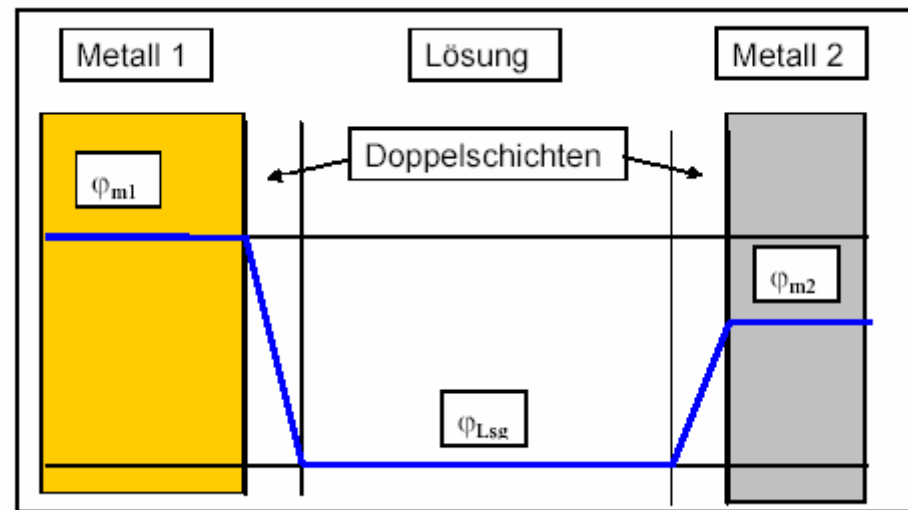
– nicht messbare Potentialdifferenzen

$$E_{Kl} = \varphi_{m1} - \varphi_{m2} \quad \text{Klemmspannung, messbar}$$



Elektrochemische Doppelschicht

Elektrochemische Zelle



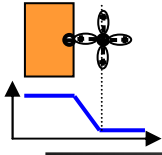
Formal gilt:

$$\underbrace{\varphi_{m1}}_{\text{inneres Potential}} = \underbrace{\Delta\varphi_1}_{\text{Oberflächenpotential (Potentialdifferenz)}} + \underbrace{\varphi_{Lsg}}_{\text{äußeres Potential}}$$

Galvani-Potential Volta-Potential

$$\varphi = \chi + \psi$$

zum Vergleich: Metall-Vakuum

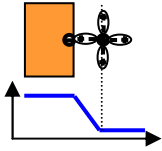


Helmholtz

- Helmholtz war der erste, welcher versuchte, die Doppelschicht zu erklären

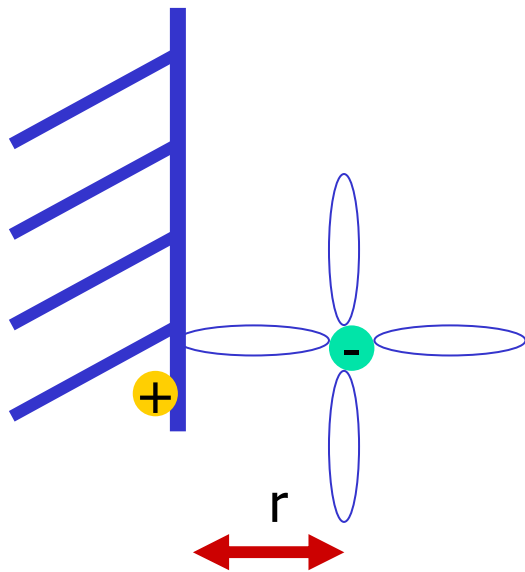


Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz
German Physicist/Chemist/Philosopher
1821 - 1894



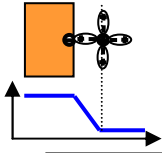
Elektrochemische Doppelschicht

- Näherungen: man betrachtet zwei planparallele Ladungsschichten
- man betrachtet nur Punktladungen
- Ionen nähern sich der Doppelschicht bis auf Hydrathüllenabstand
- Es wird keine thermische Bewegung betrachtet



Kapazität eines Plattenkondensators

$$C = - \epsilon / 4\pi d$$

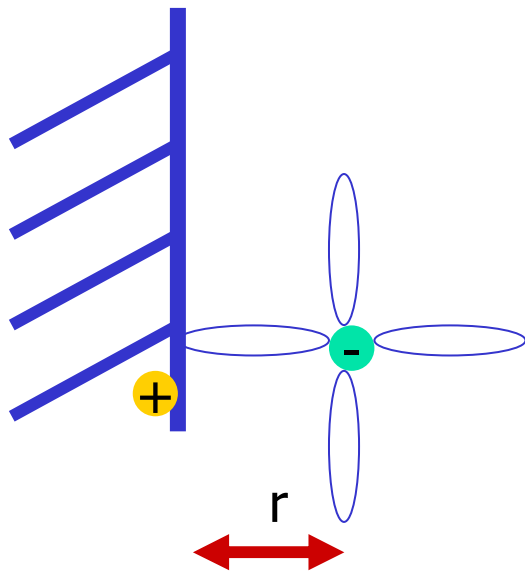


Elektrochemische Doppelschicht

Füllt man einen elektrisch nichtleitenden Stoff zwischen zwei Platten, wird er polarisiert \longrightarrow Polarisierung wirkt dem Feld entgegen

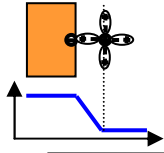
Elektrische Verschiebung: $D = \epsilon_0 E$ (Abschwächung)

Die Feldstärke sinkt $\epsilon_r = E_0 / E$



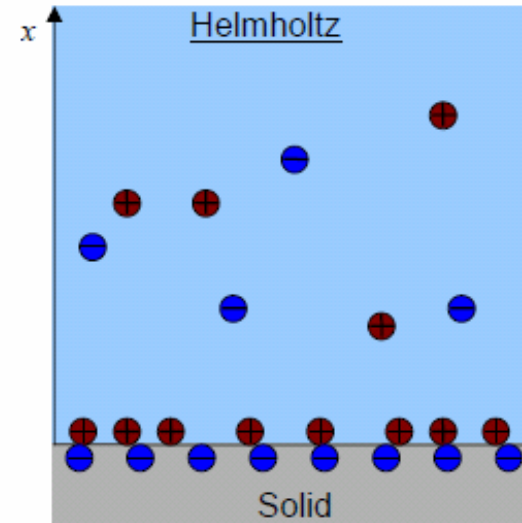
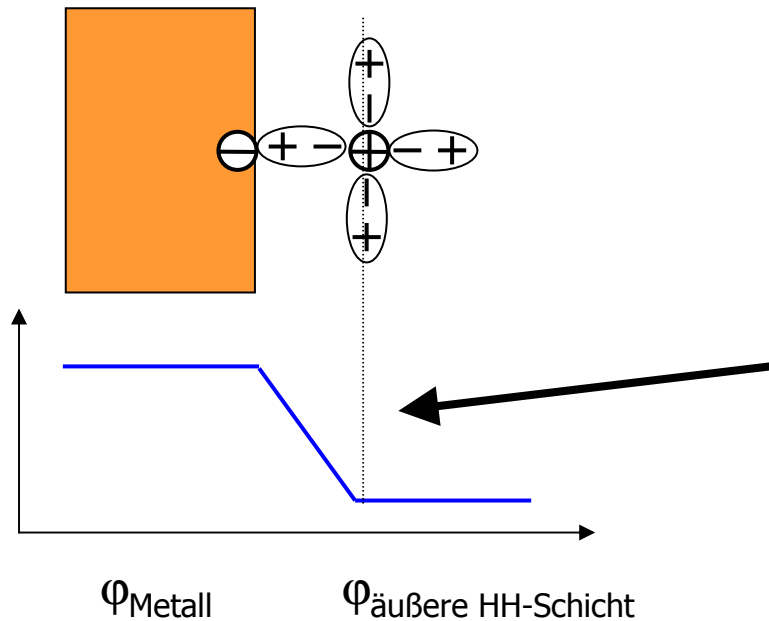
Kapazität eines Plattenkondensators

$$C = - \epsilon / 4\pi d$$



Plattenkondensator-Modell

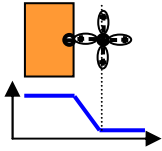
- starre Doppelschicht von solvatisierten Ionen und Elektronen auf der Metallseite
- „Plattenabstand“: einige Moleküldurchmesser



- Ladungsfreier Raum zwischen den Schichten: Linearer Potentialabfall
Poisson Gleichung

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

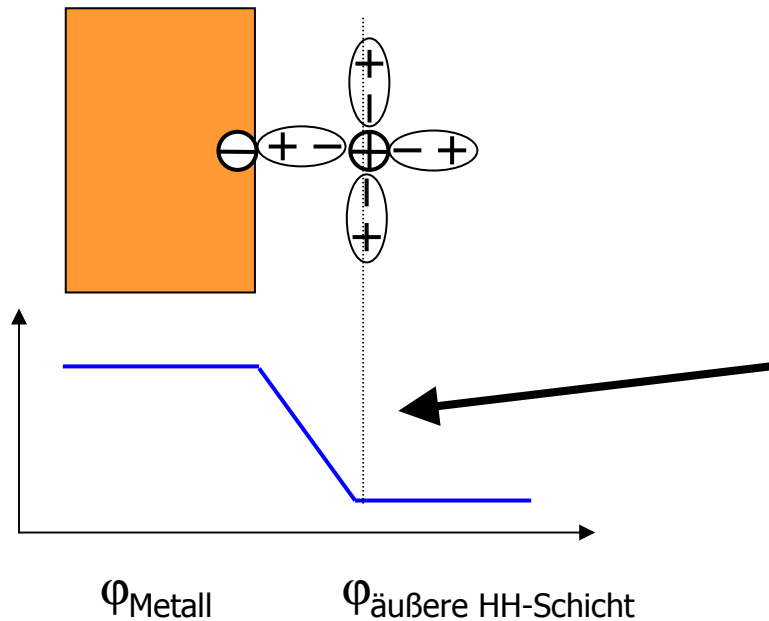
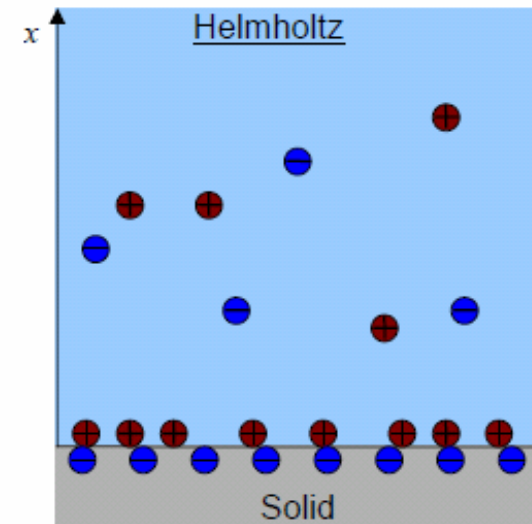
ρ : Raumladungsdichte



Plattenkondensator-Modell

$$\frac{d\phi}{dx} = -\text{konstant}$$

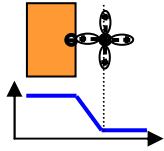
konstante Feldstärke



- Ladungsfreier Raum zwischen den Schichten: Linearer Potentialabfall
Poisson Gleichung

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

ρ : Raumladungsdichte



Konsequenzen I

„Plattenkondensator“ mit kleinstmöglichem Plattenabstand!

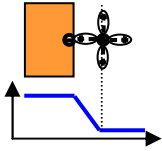
- Extrem hohe Feldstärke:
 $\Delta\phi = 500 \text{ mV}$, $d = 0.5 \text{ nm}$
→ Feldstärke $E = 10^9 \text{ V/m}$!

Zum Vergleich:
Durchschlagsfeldstärke:
Luft: 10^6 , Quarz: 10^8 V/m

- Diese enormen Feldstärken sind notwendig (und hinreichend), um chemische Bindungen brechen bzw. neu formen zu können!



Elektrochemische Reaktionen können nur in der Helmholtzschicht stattfinden! **EC ist Surface Science!**



Konsequenzen II

„Plattenkondensator“ mit kleinstmöglichem Plattenabstand!

- Riesige Kapazität:

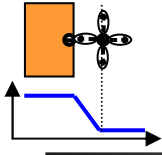
Kapazität pro Fläche beim Plattenkondensator: $C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{d} A$

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

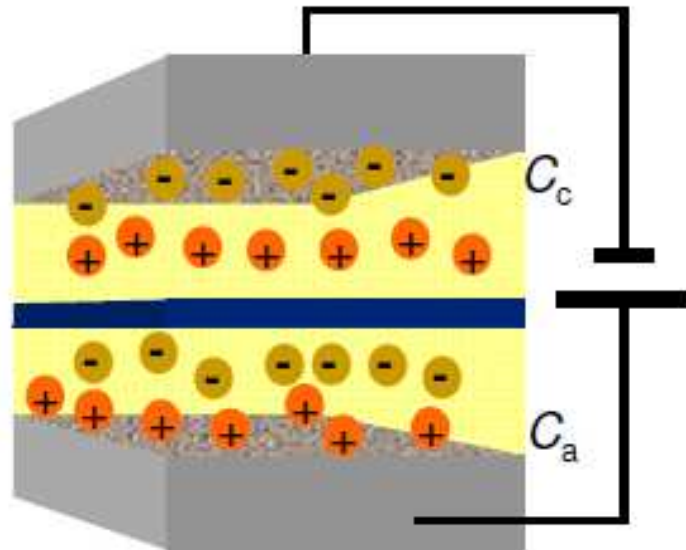
$$\epsilon_0 = 8 \times 10^{-12} \text{ C / V m}$$

- in Wirklichkeit kleiner, ca. **10-50 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$** , da ϵ_r in der starren Doppelschicht kleiner ist

→ Anwendung für Kondensatoren!

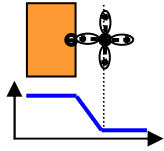


Doppelschichtkondensatoren



$$\frac{1}{C_{\text{tot}}} = \frac{1}{C_a} + \frac{1}{C_c}$$

- Kapazität: 10-40 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$
- Goldcaps, Boostcaps, Supercaps
- Seit 1971 (1957 Patent)

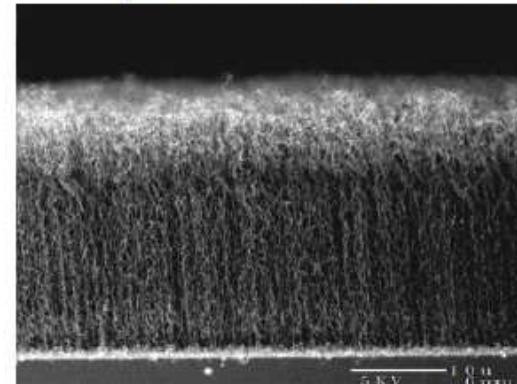


Superkondensatoren

- Prinzip: poröse Kohlenstoffelektroden mit einer sehr großen inneren Oberfläche! (Aktivkohle, Aerogele)

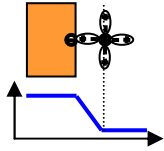
→ Kapazitäten bis zu 100 F / g !

Aligned carbon nanotubes



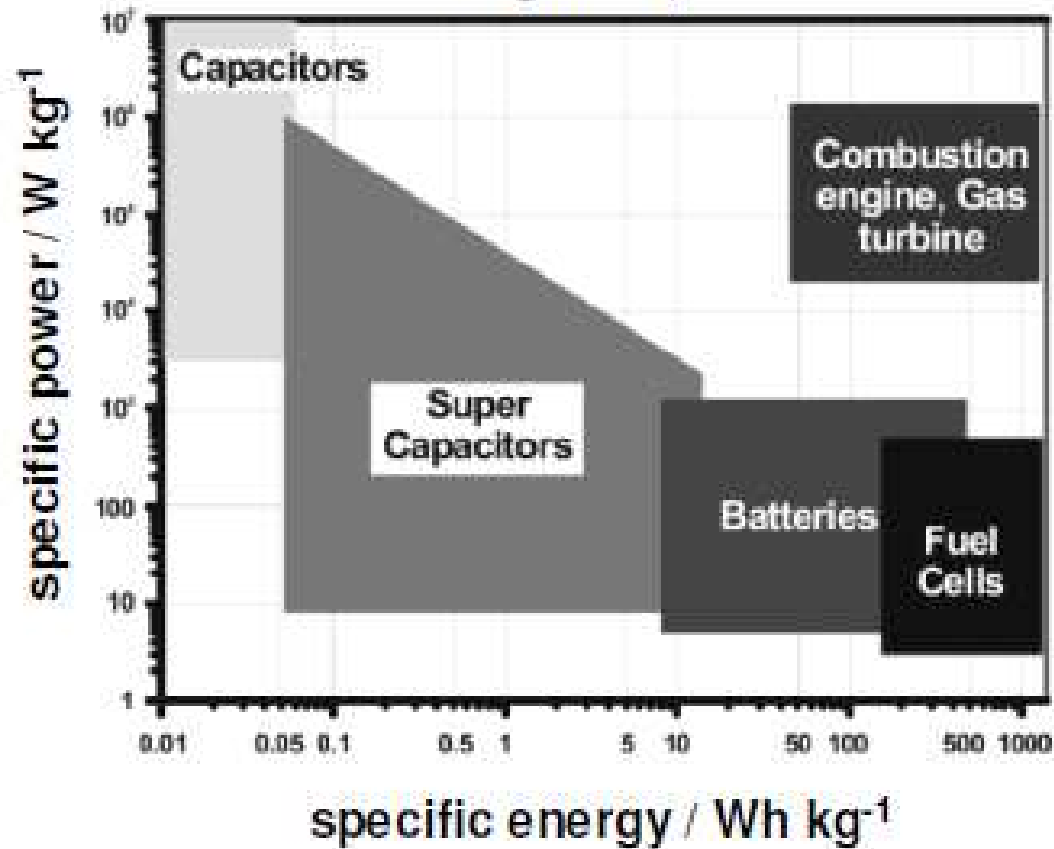
Riccardo Signorelli/MIT

- Energiedichte: 4 Wh / kg → bis zu 60 Wh / kg $W = \frac{1}{2} CU^2$
- Forschung: neue Elektrodenmaterialien, geeigneterer Elektrolyte
- Anwendung: kleinste Ströme, bzw. Schnelle Ströme

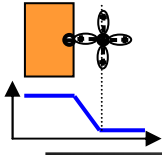


Anwendungsperspektiven

Ragone plot



Winter and Brod, *Chem. Rev.*, 104 (2004) 4245



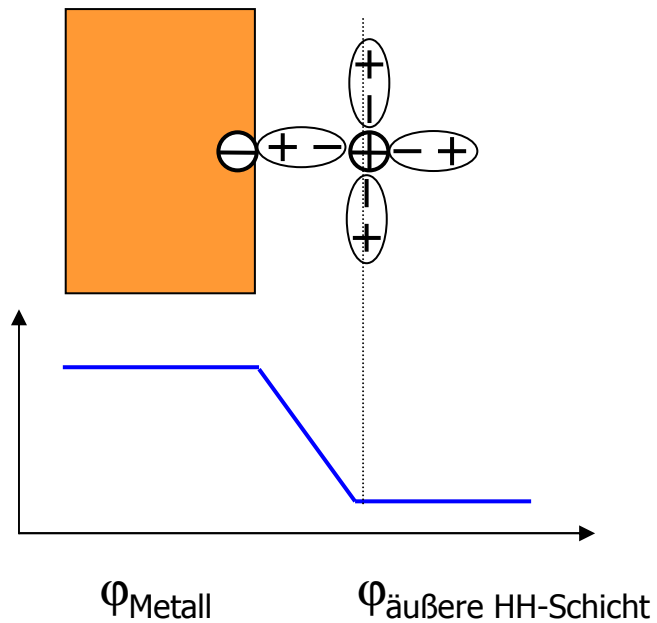
Plattenkondensator-Modell

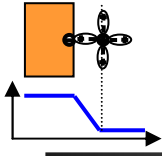
$$\frac{d\phi}{dx} = -\textit{konstant}$$

konstante Feldstärke

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{d} A \quad C = \frac{dq}{d\phi}$$

$$W = 0.5 C \Delta\phi^2$$



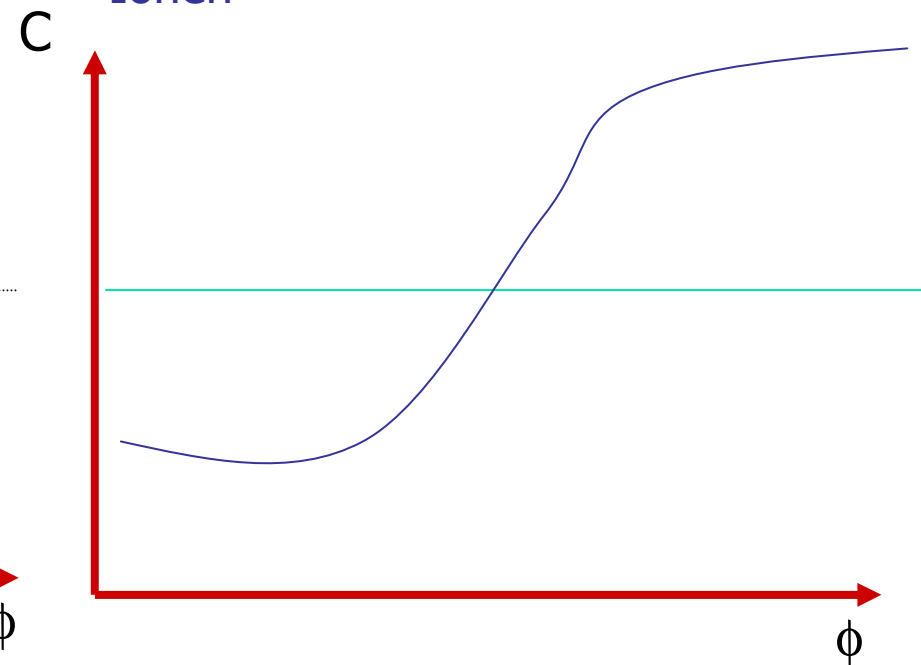
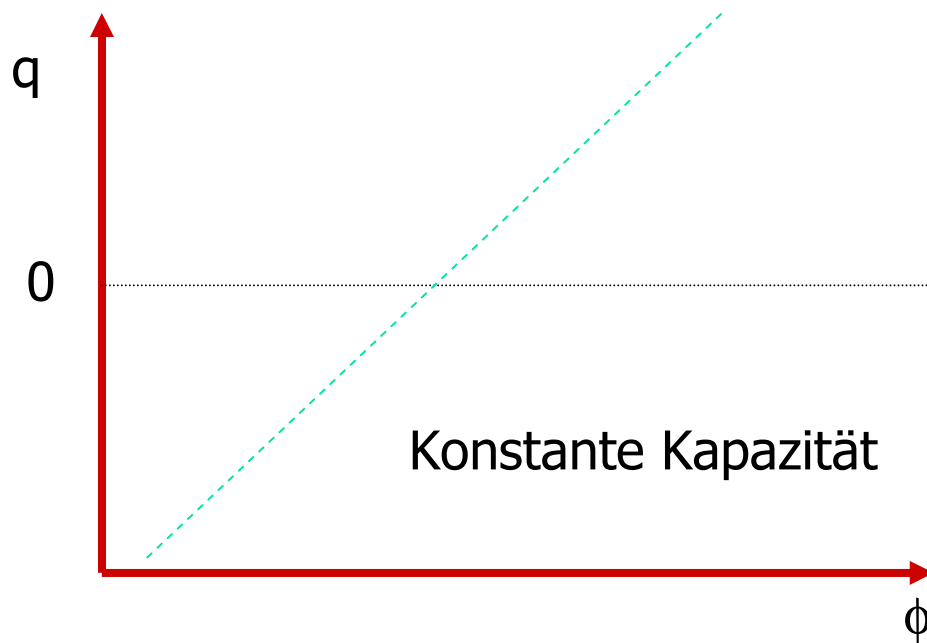


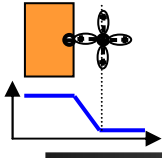
Plattenkondensator-Modell

Widerspruch zum Experiment

Konstante Kapazität nur für **sehr hohe** Elektrolytkonzentrationen im **negativen** Bereich gültig! **Sie ist abhängig vom Potential.**

Ursache ist die Orientierung der Wasserdipole und Adsorption von Ionen

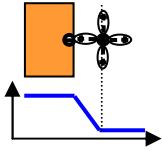




Plattenkondensator-Modell

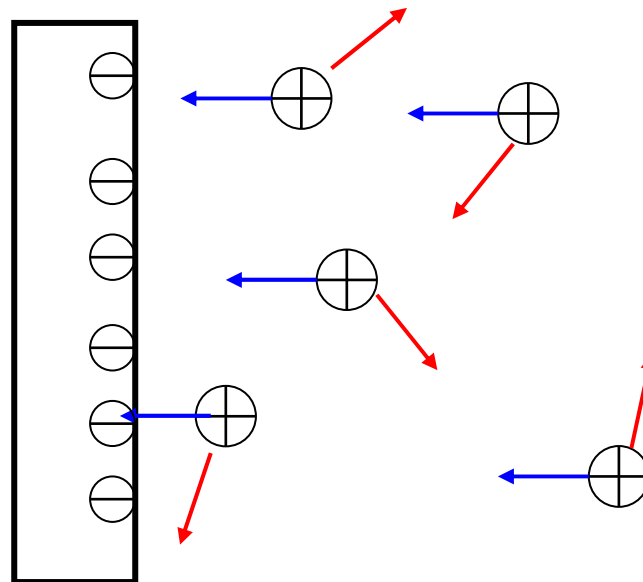
Obwohl die Ladung metallseitig nur auf die Oberfläche konzentriert ist, muss dies nicht notwendigerweise für die Lösung gelten. Besonders für niedrige Konzentrationen bekommt die Schicht lösungsseitig mehr Ausdehnung, es entsteht eine

Diffuse Doppelschicht

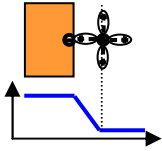


Gouy (1910) –Chapman(1913) -Modell

- Grundidee: zwei gegenläufig Prozesse
- Das elektrostatische Feld der Elektrode zieht entgegengesetzt geladene Ionen an
- Die thermische Molekularbewegung zerstört immer wieder jede Ordnung



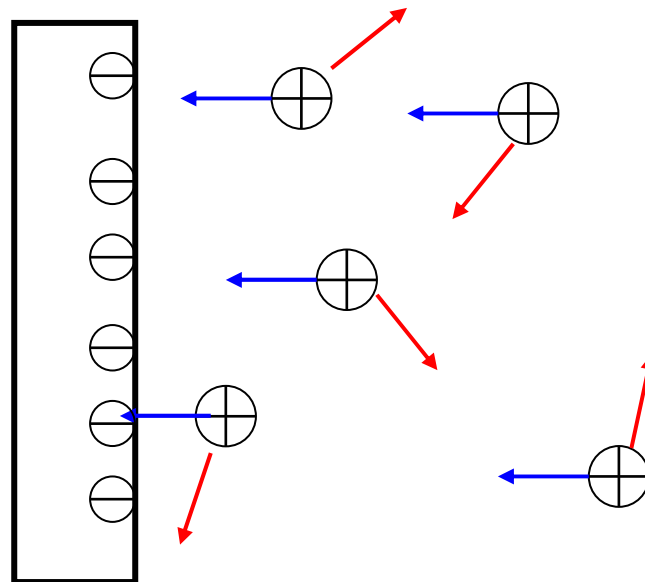
Analogie:
Debye Hückel

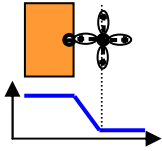


Gouy-Chapman-Modell

Analogie:
Debye Hückel

Radialsymmetrische vs ebene Geometrie
Ionenwolke vs. Raumladungszone





Gouy-Chapman

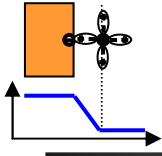
- Analogie? ■ Vergleichbar mit der barometrischen Höhenformel?

$$\rho = \rho_0 e^{-\frac{\Delta h}{h_s}}$$

- Allerdings:
 - Das Gravitationspotential ist annähernd linear und unabhängig von der Luftdichte
 - Das elektrische Potential hängt von der Ladungsdichte selbst ab:

→ Wohl doch komplizierter!?

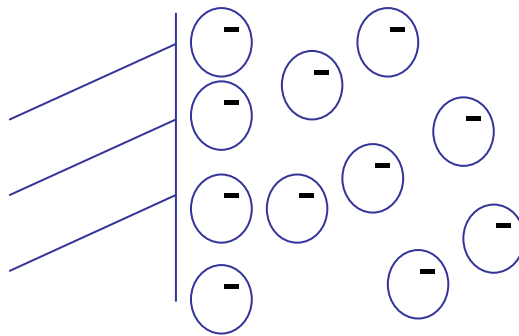
$$\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad \text{und} \quad \rho(x) = \sum_i z_i e n_i^0 \cdot \exp\left(-\frac{z_i e \varphi(x)}{kT}\right)$$



Gouy (1910) –Chapman (1913)

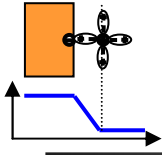
- Sie verwendeten ähnliche Näherungen:

Die größte Konzentration an Ionen befindet sich nahe der Metallseite und sinkt mit zunehmendem Abstand von der Elektrode

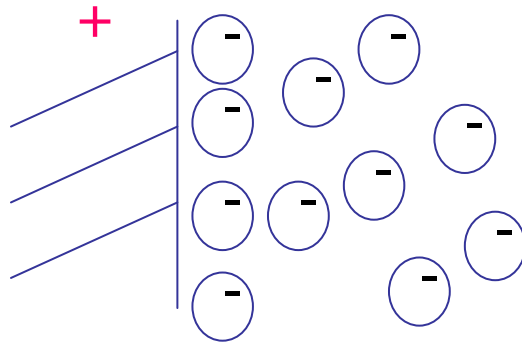


Elektrostatische / thermische Energie
abstandsabhängig

- Die Schicht wird schmaler, wenn: die Ladungsdichte steigt
- die Konzentration des Elektrolyten größer wird



Gouy (1910) –Chapman (1913)



nahe der Elektrode gilt:
Elektrostatische > thermische Energie

Im Abstand x_0 besitzt die Ionenkonzentration den Wert im Volumen: Referenzzustand n_0

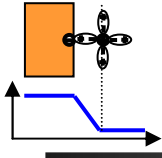
x_0

Die Anzahl der Ionen in der Doppelschicht wird durch die **Boltzmann-Verteilung** beschrieben:

$$n(x) = n_0 \exp\left(-\frac{zF\phi(x)}{RT}\right)$$

$$\phi(x) = \phi - \phi(s)$$

$$\phi(s) = 0 \text{ Elektroneutralität}$$



Gouy (1910) –Chapman (1913)

Die Anzahl der Ionen in der Doppelschicht wird durch die **Boltzmann-Verteilung** beschrieben:

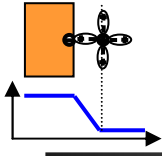
$$n(x) = n_0 \exp\left(-\frac{zF\phi(x)}{RT}\right)$$

$$\phi(x) = \phi - \phi(s)$$

$$\phi(s) = 0 \text{ Elektroneutralität}$$

- Summiert über alle Arten von Ionen gilt für die Ladungsdichte pro Volumen:

$$\rho(x) = \sum z_i n_{0i} F \exp\left(-\frac{z_i F \phi(x)}{RT}\right)$$



Gouy (1910) –Chapman (1913)

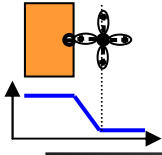
- Die **Poisson Gleichung** verknüpft die Raumladungsdichte mit dem Potential (Analogie zur Debye – Hückel Theorie)

$$\frac{d^2 \phi(x)}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_r \epsilon_0}$$

Kombination der **Boltzmann**- Gleichung mit der **Poisson**- Gleichung führt zu

$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} = -\frac{F}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sum z_i n_{0i} \exp\left(-\frac{z_i F \phi(x)}{RT}\right)$$

Diese Gleichung enthält nur noch das Potential



Gouy (1910) –Chapman (1913)

Kombination der **Boltzmann**- Gleichung mit der **Poisson**- Gleichung

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{F}{\epsilon_0\epsilon_r} \sum z_i n_{0i} \exp\left(-\frac{z_i F \phi(x)}{RT}\right)$$

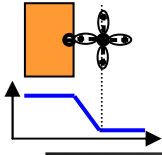
Lösung unter folgenden Annahme möglich:

ϵ_r ist unabhängig von x (grobe Näherung, sie gilt streng genommen nur weit weg von der Elektrode)

$zF \phi \ll RT$, dann gilt auch : $\frac{z_i F \phi(x)}{RT} \ll 1$

Elektrostatische Energie < thermische Energie !!!

Achtung: gilt nur für kleine Potentialdifferenzen!!!



Gouy (1910) –Chapman (1913)

Lösungsweg in Analogie zur Debye - Hückeltheorie

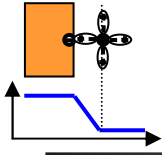
$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{F}{\epsilon_0\epsilon_r} \sum z_i n_{0i} \exp\left(-\frac{z_i F \phi(x)}{RT}\right)$$

Linearisierte Form nach Taylor- Reihenentwicklung

1)
$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{2FF}{\epsilon_0\epsilon_r RT} \Delta\phi I$$

$$\sum z_i c_i = 0 \quad \text{aus Elektroneutralitäts-} \\ \text{bedingungen}$$

praktikabel
$$I = 0.5 \sum z_i^2 c_i$$
 Ionenstärke



Gouy (1910) –Chapman (1913)

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{2FF}{\epsilon_0\epsilon_rRT} \Delta\phi I$$

$$I = 0.5 \sum z_i^2 c_i \quad \text{Ionenstärke}$$



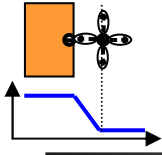
$$2) \quad \frac{d^2\phi}{dx^2} = \left(\frac{1}{\kappa}\right)^2 \Delta\phi$$

mit

$$\frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{2F^2 I}{\epsilon_0\epsilon_rRT}}$$

κ : Debyelänge

$$\frac{1}{\kappa} = \left[\frac{1}{m^2} \right]$$



Gouy (1910) –Chapman (1913)

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = \left(\frac{1}{\kappa}\right)^2 \Delta\phi$$

mit

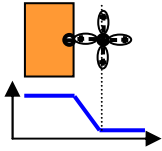
$$\frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{2F^2 I}{\varepsilon_0 \varepsilon_r RT}}$$

κ : Debyelänge

$$\frac{1}{\kappa} = \left[\frac{1}{m^2}\right]$$

Gibt an in welchem Abstand das Potential auf den e- ten Teil abgefallen ist.

bzw. Dicke der diffusen Doppelschicht



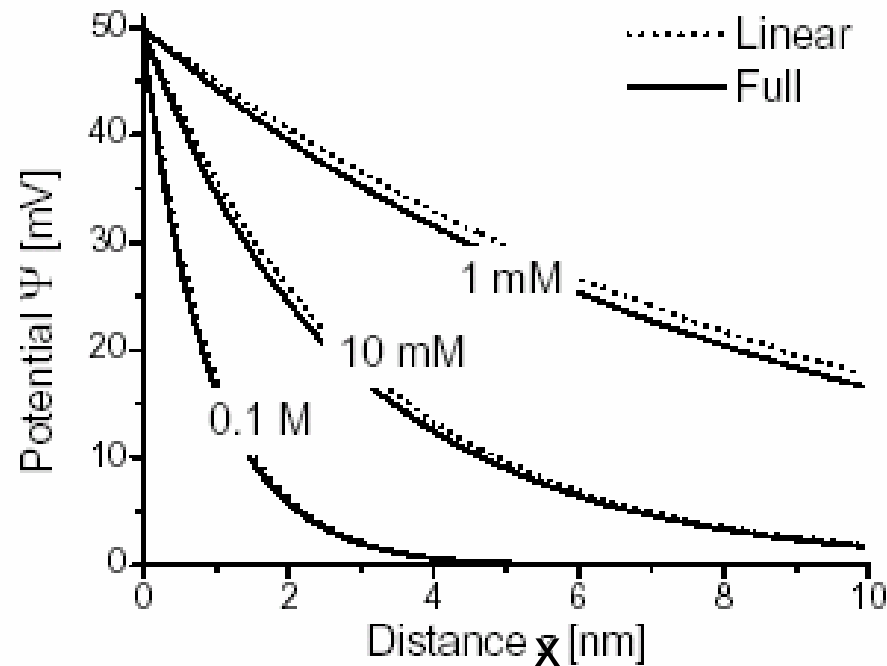
Gouy-Chapman

Wie verhält sich der Potentialabfall?

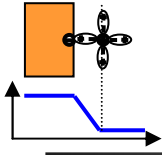
Lösung der Differentialgleichung für $x \rightarrow \infty \quad \phi_s = 0$

$$\phi(x) = \phi_M \cdot \exp\left(-\frac{x}{\kappa}\right)$$

Gibt an, wann ϕ_M auf den e-ten Teil abgefallen ist



$$\frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{2N_A e^2 I}{\epsilon_r \epsilon_0 kT}}$$



Gouy-Chapman

Was gilt dann für die Raumladungsdichte in der Doppelschicht?

Zur Erinnerung

$$\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_r\epsilon_0}$$



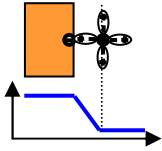
$$\epsilon_r\epsilon_0 \frac{d^2\phi(x)}{dx^2} = -\rho(x)$$

$$\rho = -\epsilon_0\epsilon_r \left(\frac{1}{\kappa}\right)^2 \phi_M \exp(-x/\kappa)$$

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = \left(\frac{1}{\kappa}\right)^2 \Delta\phi$$

$$\phi(x) = \phi_M \cdot \exp\left(-\frac{x}{\kappa}\right)$$

Unterschied Helmholtzschicht

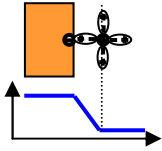


Nullladungspotential

Folgerungen:

- Potentialdifferenz = 0 → **Überschußladung = 0 = PZC**
- Schichtdicke „Plattenkondensator“: Debye-Länge!
- Minimum der differentiellen Kapazität im Nullladungspotential:

$$C = \frac{d\sigma}{d\varphi_0} = -\sqrt{\frac{2z^2 e^2 \epsilon_r \epsilon_0 n^0}{kT}} \cosh\left(\frac{ze\varphi_0}{2kT}\right)$$

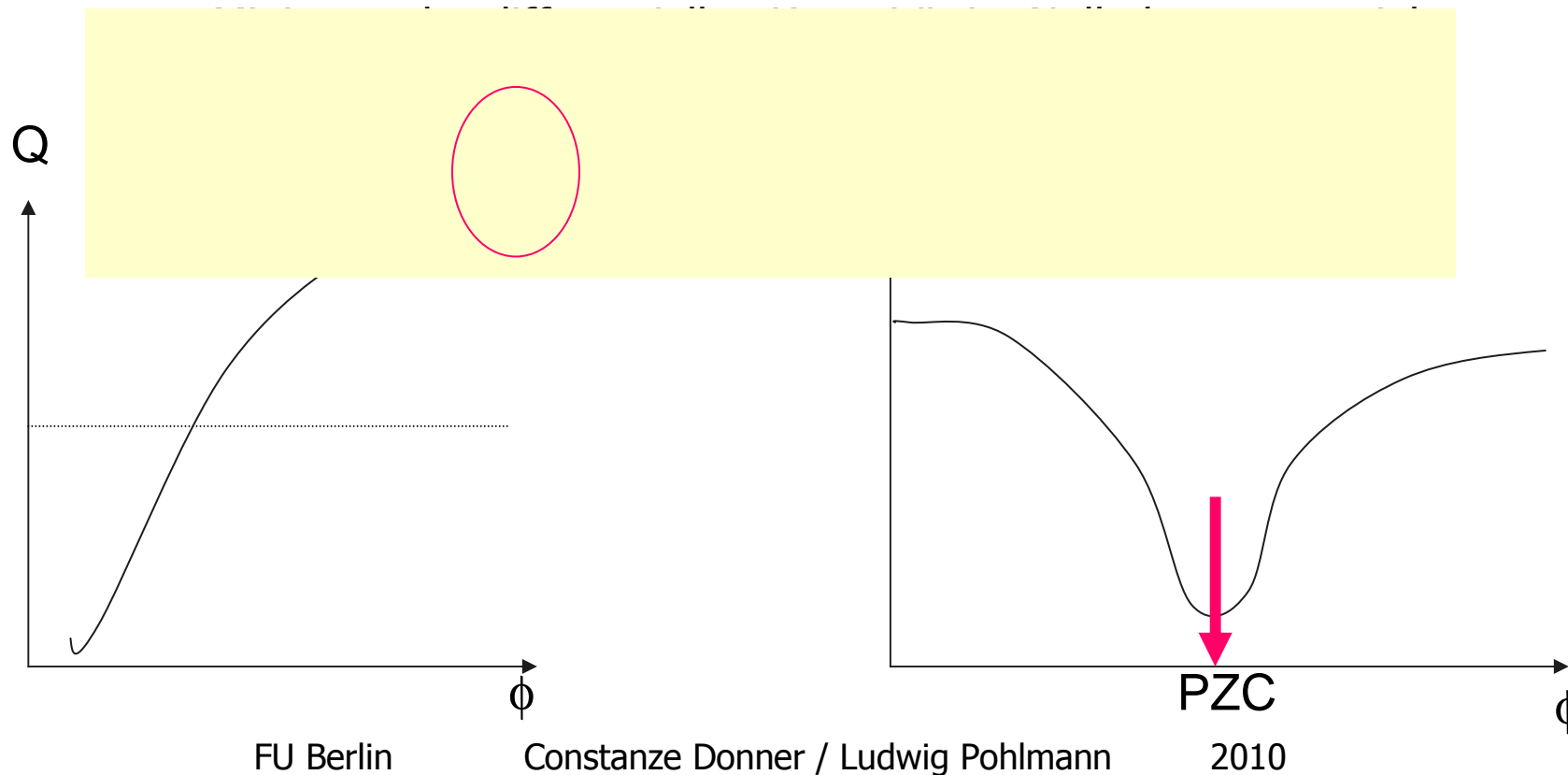


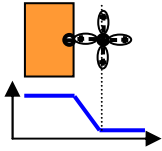
Nullladungspotential

Folgerungen:

- Potentialdifferenz = 0 \rightarrow **Überschußladung = 0 = PZC !!!**

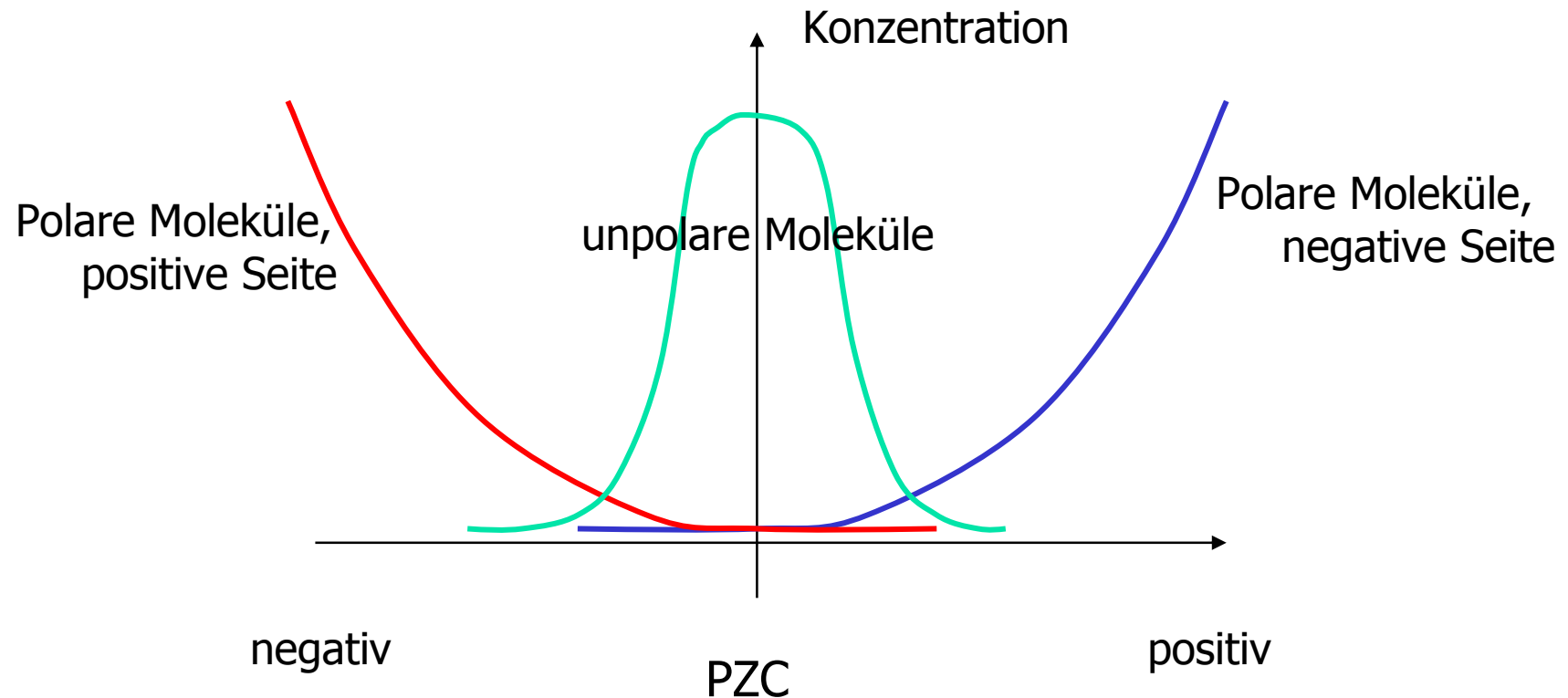
Achtung: Keine 0V, kein open circuit potential OCP



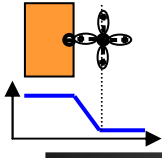


Exkurs: Adsorption von Zusätzen

- Das Nullladungspotential steuert die potentialabhängige Adsorption von polaren und unpolaren Molekülen, welche selbst an der Reaktion nicht teilnehmen (Additive):

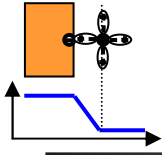


- Das Nullladungspotential hat nichts mit dem Nernst-Potential zu tun, welches das elektrochemisch Gleichgewicht definiert! Und nichts mit 0 V



Synthese: GC + HH = Stern-Modell

- Limits des GC Modells: ε ist nicht unabhängig von x
 - H_2O ca 78 und 6-8 am Metall
- Die Kapazitätswerte sind viel zu hoch in der Berechnung $C \sim \varepsilon$
- Bei größeren Potentialdifferenzen versagt das Modell
- Bei großen Elektrolytkonzentrationen versagt das Modell
- Ionen sind keine Punktladungen



Synthese: HH + GC = Stern-Modell 1924

Limits GC und HH

- Das GC-Modell ist geeignet für die Nähe des Nullladungspotentials, das HH-Modell für größere Entfernungen davon

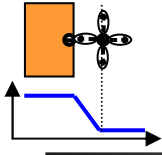
Synthese

- HH-Schicht und die diffuse GC-Schicht sind geometrisch hintereinander angeordnet

Logisch ist eine Synthese: Reihenschaltung beider Kondensatoren

→ *Modell von Stern 1888-1969 (1924):*

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



Synthese: HH + GC = Stern-Modell 1924

Logisch ist eine Synthese: Reihenschaltung beider Kondensatoren

→ *Modell von Stern 1888-1969 (1924):*

$$\phi_M - \phi_S = (\phi_M - \phi_H) + (\phi_H - \phi_S)$$

Zetapotential

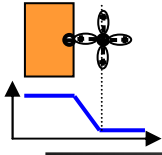


Outer Helmholtz Plane



Linearer Potentialabfall

Exponentieller Abfall



Synthese: HH + GC = Stern-Modell 1924

→ Modell von Stern 1888-1969 (1924):

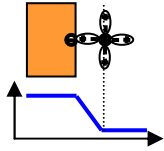
$$\phi_M - \phi_S = (\phi_M - \phi_H) + (\phi_H - \phi_S)$$

Differentiation

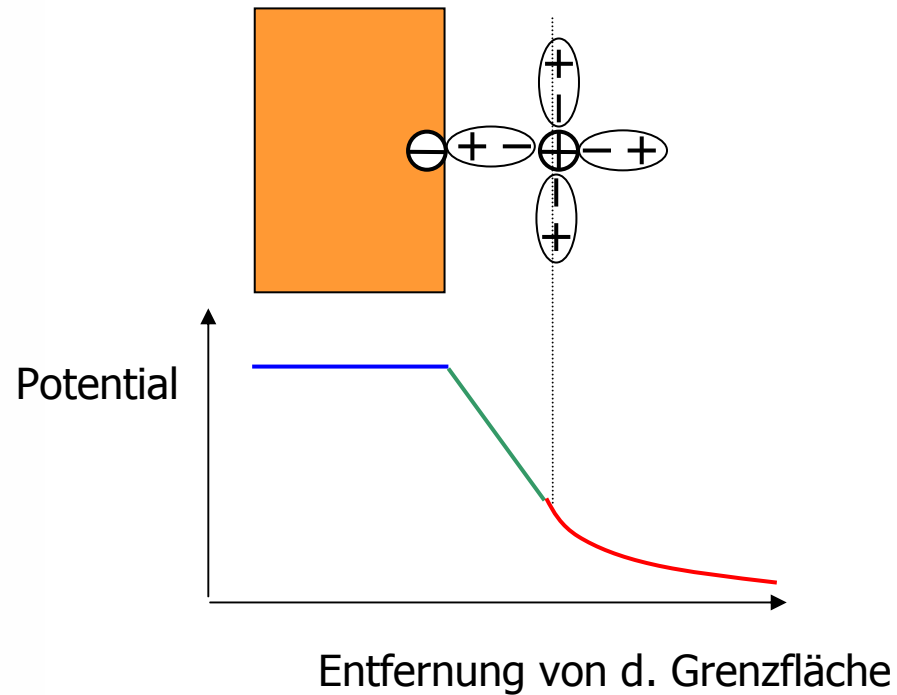
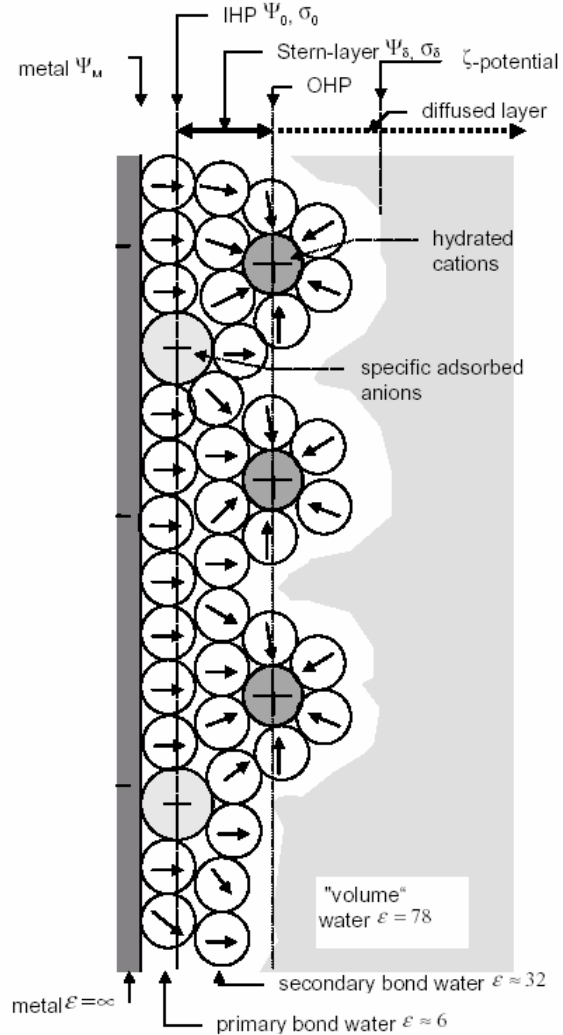
$$\frac{d(\phi_M - \phi_S)}{dq_M} = \frac{d(\phi_M - \phi_H)}{dq_M} + \frac{d(\phi_H - \phi_S)}{dq_M}$$

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

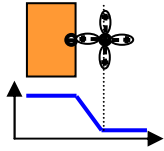




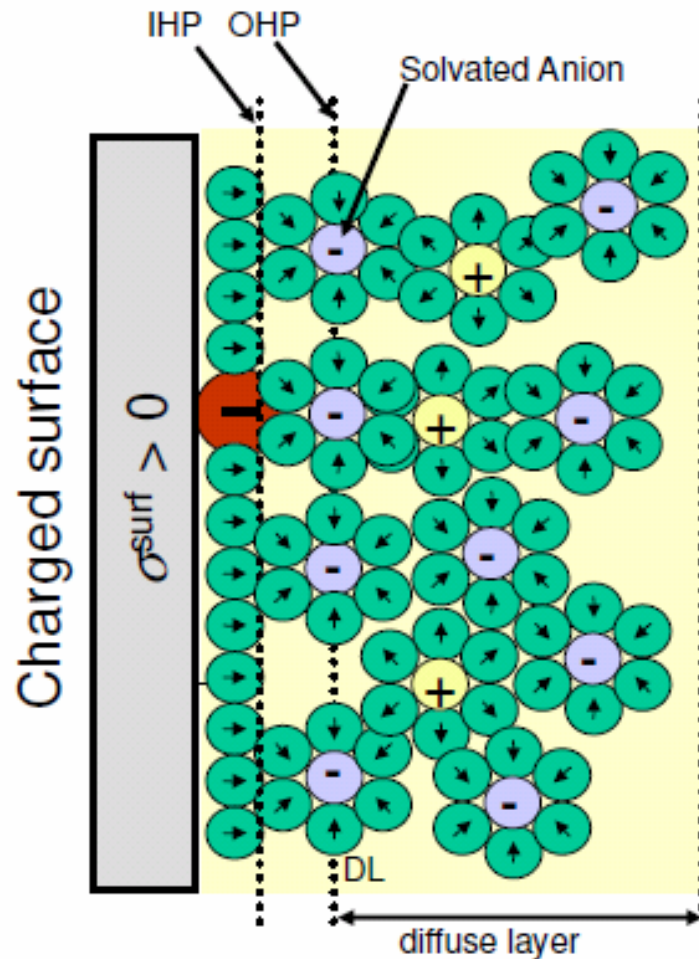
Stern-Modell 1924



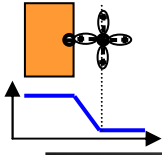
$$q_m = -q_s = -(q_H + q_{GC})$$



Stern-Modell



- Inner Helmholtz plane (IHP) – solvent molecules and “specifically adsorbed” ions
- Outer Helmholtz plane (OHP) – plane of closest approach of solvated ions.
- Helmholtz layer – demarcated by OHP
- Diffuse layer – excess charge $\neq 0$



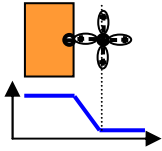
Stern-Modell

Der kleinste Kondensator bestimmt, welche Kapazität im

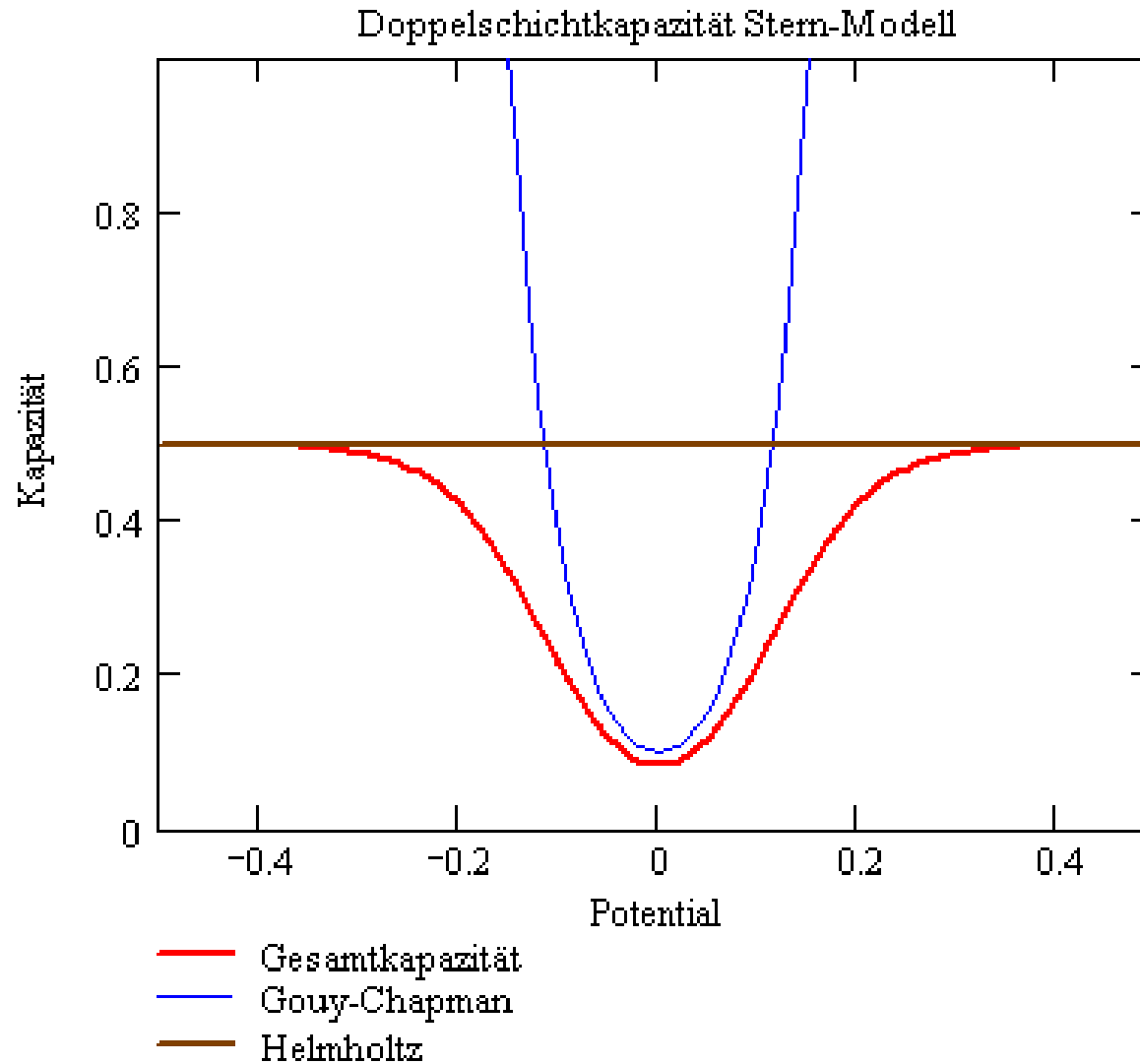
Experiment gemessen wird:

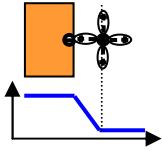
$$\frac{1}{C_d} = \frac{1}{C_d^H} + \frac{1}{C_d^{GC}(\phi_0)}$$

- C_{GC} wird größer mit der Ionenstärke I , da die Ausdehnung der Doppelschicht kleiner wird; C_{HH} gewinnt an Einfluss



Kapazitätsverlauf





Reale Doppelschicht

- C_{GC} : parabola shape - minimum is the potential of zero charge (pzc).
- E_{pzc} : metal and diffuse layer charge is zero.

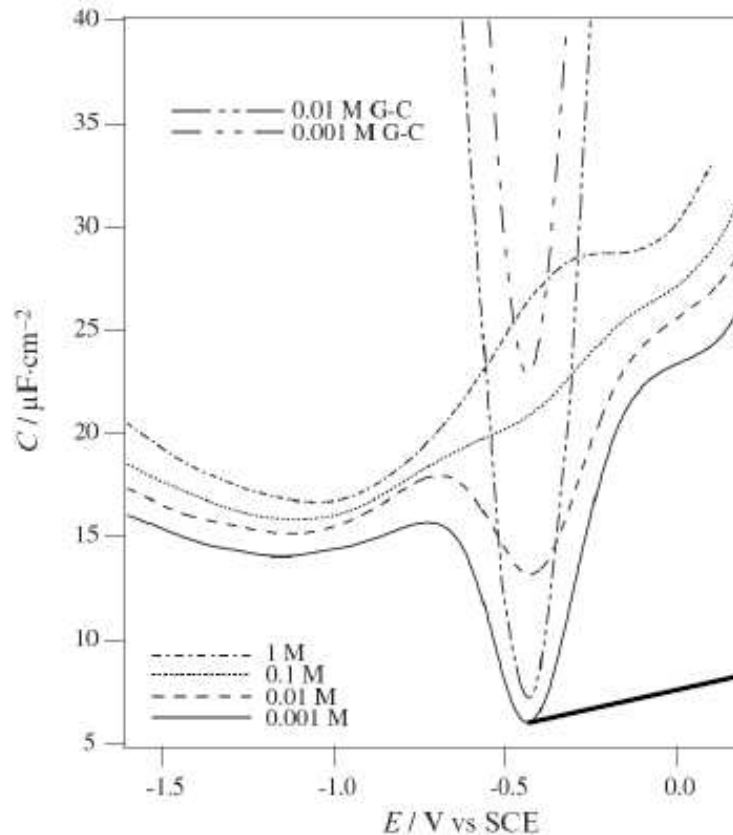
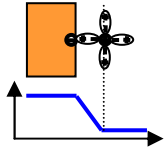


Fig. 6.8 Differential capacitance of a mercury electrode in a KF solution ($pzc = -0.433V$) and the corresponding Gouy-Chapman capacitance (eqn. 6.7) [Girault 2005].

➤ Potential of zero charge (E_{pzc}).

$$\sigma^{diff} = \sigma^{surf} = 0$$

9



Portraits



Louis Georges Gouy
French Physicist
1854 - 1926

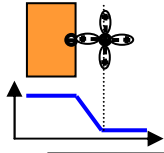


D. L. Chapman

David Leonard Chapman
English Physicist
1869 - 1958



Otto Stern
German Physicist
1888 - 1969



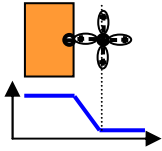
Doppelschichten

- In allen Theorien wird **nicht** die spezifische (**chemische**) Wechselwirkung von Ionen mit der Elektrodenoberfläche betrachtet

Elektrostatische WW: für NaF, NaClO₄ etc- gute Übereinstimmung mit Theorie

für Br⁻, J⁻, SO₄²⁻, Cl⁻ - schlechte Übereinstimmung

Weitere Einflüsse: Anionen und Kationen sind unterschiedlich hydratisiert
Oberfläche ist hydratisiert
an der Oberfläche wird die Wasserstruktur gebrochen
Wasser ist ein Dipol mit chem. WW des Sauerstoffes
LM

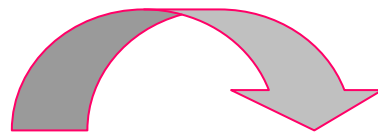


Doppelschichten

Einige Abschätzungen und Betrachtungen:

Immobilisierte Wasserdipole an der **negativ geladenen** Oberfläche führen zur Elektrostriktion → durch Kompression kleine Kapazität, weil kleines ϵ

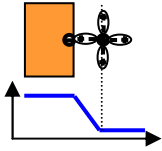
- Stokes Radien der Ionen im Durchschnitt: 0.2-0.3 nm
- Wasser hat einen Radius von ca. 0.27 nm



OHP ~ 0.47 -0.57 nm

$\epsilon = 7$; $C_M = 12 \mu\text{F}/\text{cm}^2$

Positive Oberfläche: Dicke der Schicht ist schmal (spez. Ad) = C wird größer

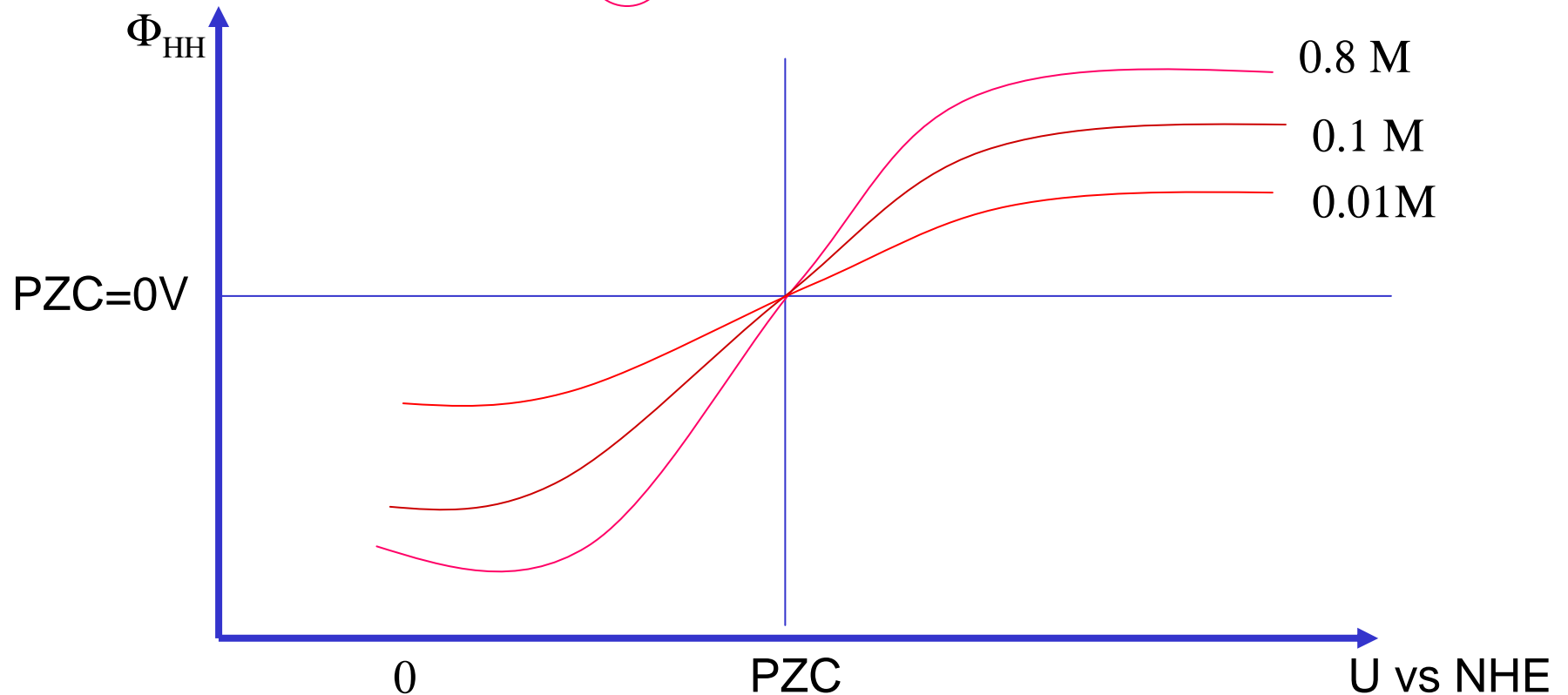


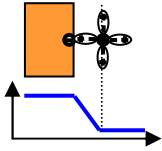
Doppelschichten

Einige Abschätzungen und Betrachtungen:

Elektrische Feldstärke $E = \frac{d\phi}{dx}$

■ U: extern angelegtes Potential

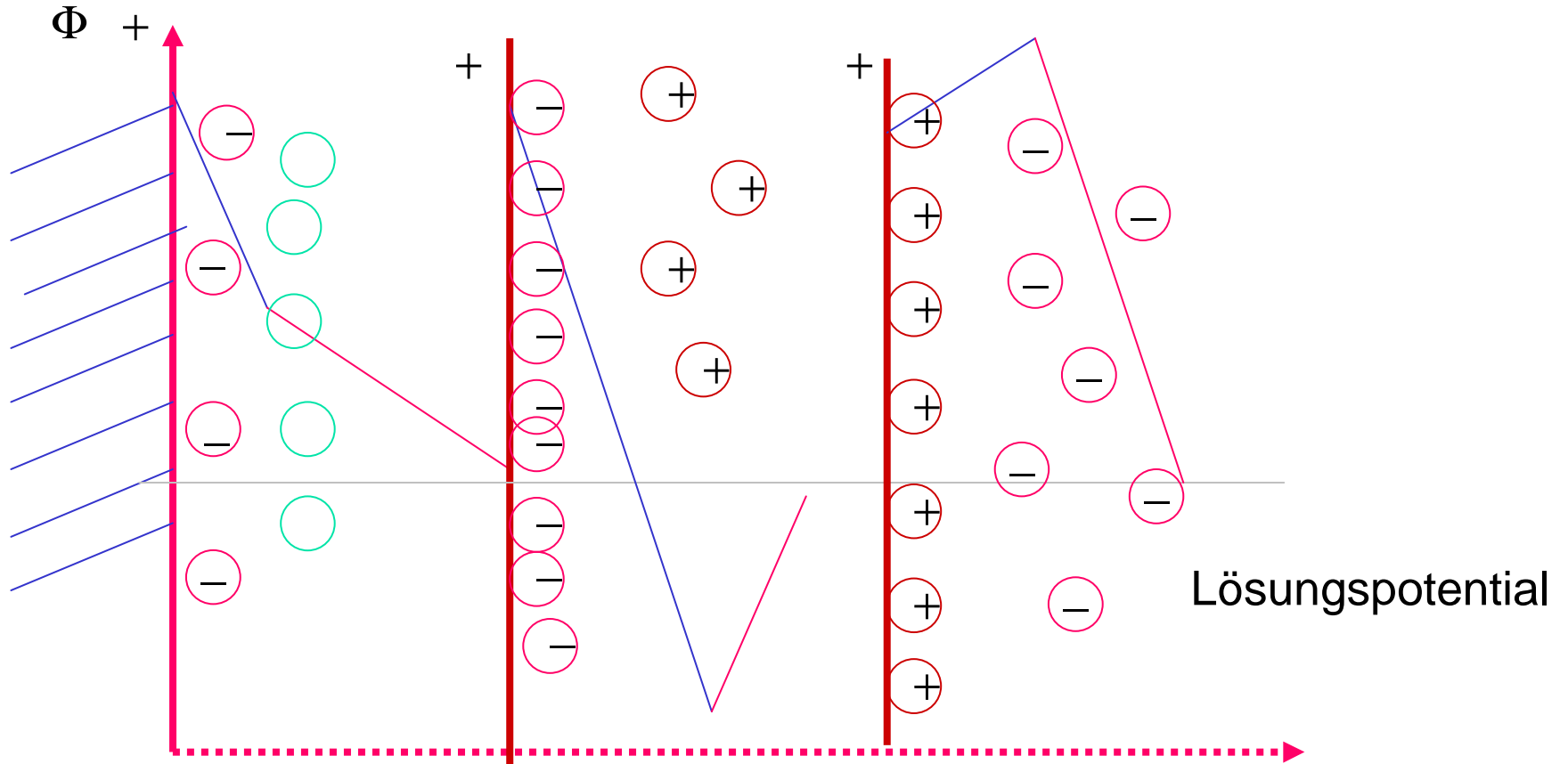


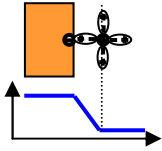


Doppelschichten- spezifische Adsorption

Chemische WW – 3 Grenzfälle

(Skizze: GC =Linear)





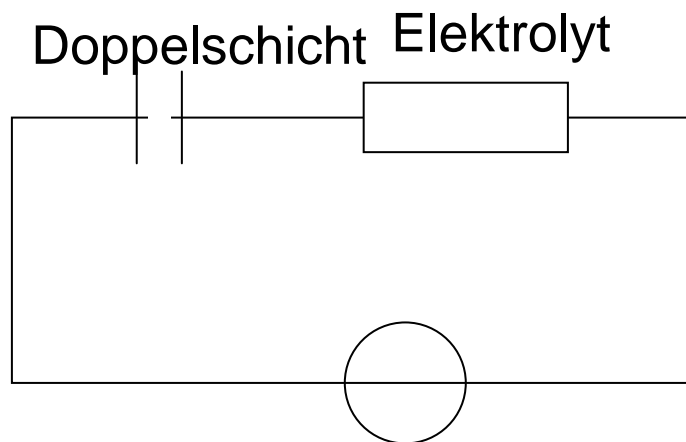
Doppelschichten- Messmethoden

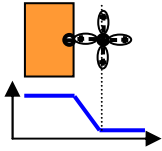
- Wechselfspannungsmethoden – siehe auch Impedanzmethoden
- Messungen mit Gleichspannung – Strom- Spannungskurve im Doppelschichtbereich

$$\frac{dq}{dt} = \frac{\partial(CE)}{\partial t} = E \frac{\partial C}{\partial t} + C \frac{\partial E}{\partial t}$$

Scan rate

Kinetik





Doppelschichten- Messmethoden

$$\frac{dq}{dt} = \frac{\partial(CE)}{\partial t} = \cancel{E \frac{\partial C}{\partial t}} + C \frac{\partial E}{\partial t} \quad \text{Scan rate}$$

Kinetik

- Der capacitive Strom hängt linear von der Scanrate ab
- Er ist in der Regel viel kleiner als der Faradaysche Strom

