

Lehrveranstaltung
Grenzflächenphänomene

Folien zur Vorlesung

NUR ZUM PERSÖNLICHEN GEBRAUCH!

PD Dr.-Ing. habil. Frank Babick, 1. April 2025

7. Elektrochemische Doppelschicht

Lernziele zu Kapitel 7

- Wissen:
 - Mechanismen der Aufladung von Oberflächen in polaren Flüssigkeiten
 - Strukturmodelle für elektrochemischer Doppelschichten
 - wichtige Kenngrößen der elektrochemischer Doppelschicht
 - Einfluss ionischer Spezies
 - Formen der Ladungsregularisierung
- Fähigkeiten:
 - Abschätzung der Debye-Länge

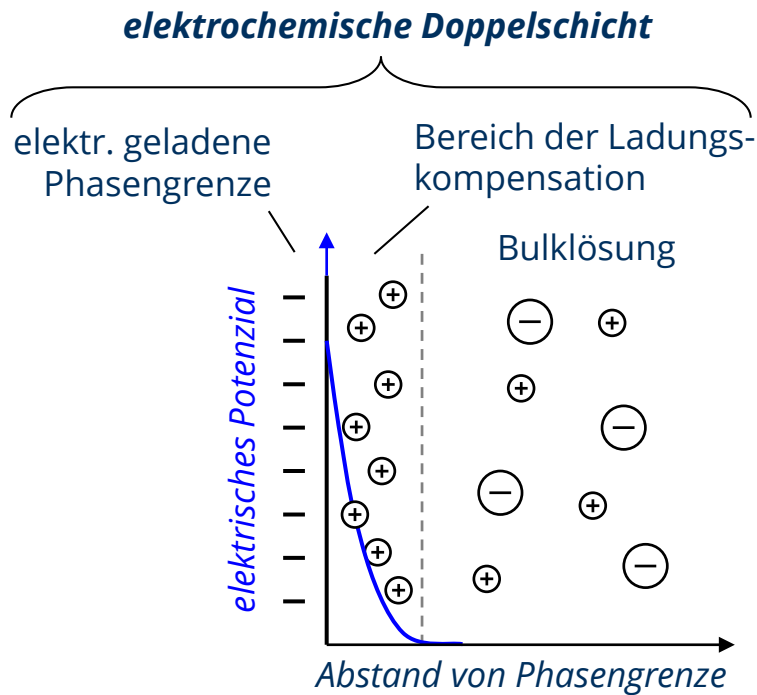
7.1 Elektrochemische Doppelschicht

– Einführung –

Was sind elektrochemische Doppelschichten?

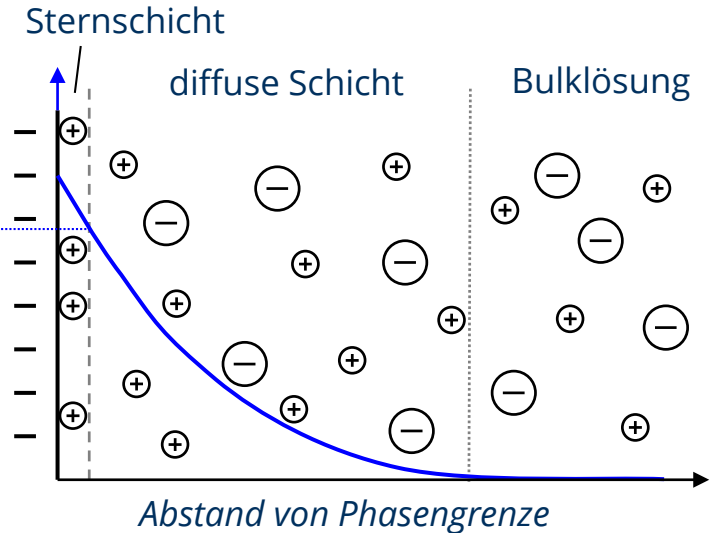
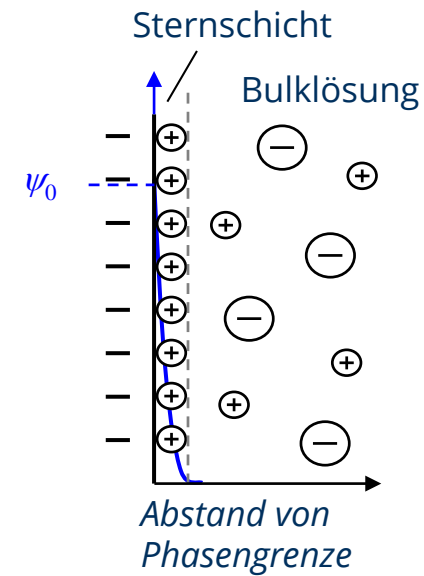
- elektrochemische Doppelschichten =
elektrisch geladene Phasengrenze plus die Region einer angrenzenden Flüssigkeit, in der durch Gegenionen die Ladung neutralisiert wird
- warum sind Phasengrenzen in Flüssigkeiten geladen?
 - Dissoziation von Oberflächengruppen (z.B. von Carboxylgruppen $-\text{COOH}$)
 - Adsorption / Desorption von ionischen Spezies (z.B. multivalente Kationen)
 - Schichtladungen (Gitterfehlstellen) in Tonmineralen
 - Ladung an funktionellen Gruppen
 - Auflösen von Ionenkristallen in einer Elektrolytlösung
- wie wird die Ladung in der flüssigen Phase kompensiert?
 - Adsorption von (hydratisierten) Gegenionen an der Phasengrenze
 - Anreicherung mobiler Gegenionen an der Phasengrenze (GG zw. elektrostatischer Anziehung und diffusiven Konz.-ausgleich)
- welche Konsequenzen folgen aus der elektr. Ladung der Phasengrenzen
 - Ladungstrennung \rightarrow elektrisches Potenzial
 - ladungsabh. Wechselwirkung mit Ionen, Tensiden und Partikeln

Elektrochemische Doppelschicht



ganz einfaches Modell

etwas realistischer

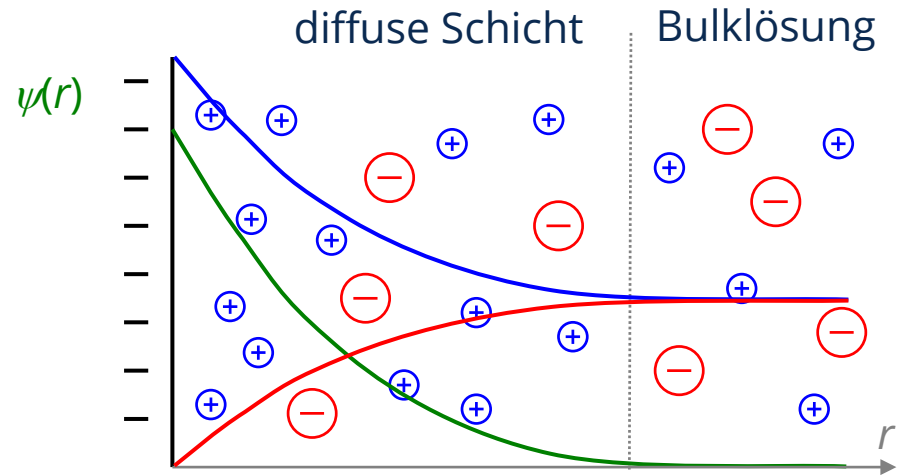


7.2 Elektrochemische Doppelschicht

– *Struktur der Doppelschicht* –

Gouy-Chapman-Modell

- Annahmen zur Doppelschichtstruktur
 - DS = elektrisch geladene Oberfläche plus angrenzende diffuse Schicht
 - Ionen sind Punktladungen und wechselwirken unspezifisch
 - einheitliche Permittivität ($\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$) des Solvents

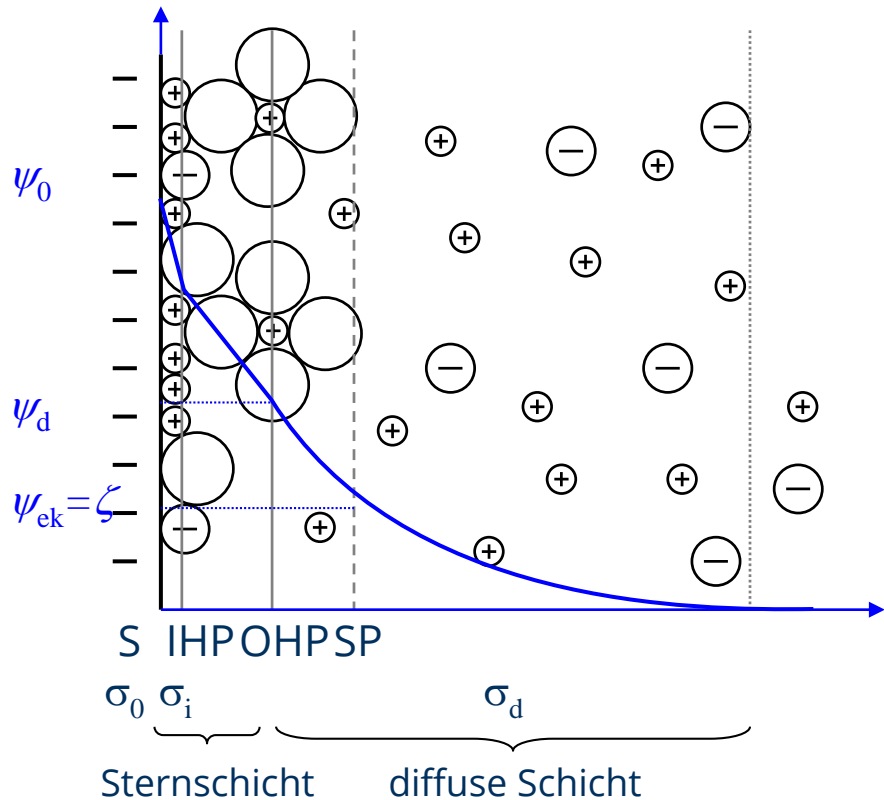


- Ladungsverteilung
 - aus Gleichgewicht zwischen elektrostatischer Anziehung und Diffusion

- Poisson-Gleichung
$$\operatorname{div} \operatorname{grad} \psi = \nabla^2 \psi = -\frac{\rho}{\varepsilon}$$
- Poisson-Boltzmann-Gleichung
$$\nabla^2 \psi = -\frac{F}{\varepsilon} \cdot \sum v_i \cdot c_{n,i}^{\infty} \cdot \exp\left(-\frac{v_i e \psi}{kT}\right)$$
- Debye-Hückel-Näherung
$$\nabla^2 \psi = -\kappa^2 \psi$$
- Debye-Hückel-Parameter
$$\kappa^2 = \frac{F^2}{\varepsilon_r \varepsilon_0 \cdot RT} \cdot \sum v_i^2 c_{n,i}^{\infty}$$

wobei $1/\kappa$ = Debye-Länge, Maß für Ausdehnung der diffusen Schicht

Gouy-Chapman-Stern-Graham-Modell

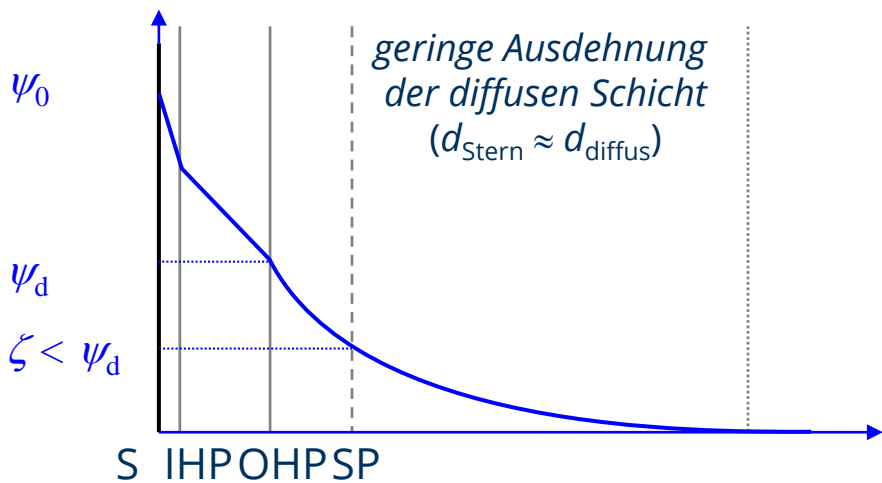
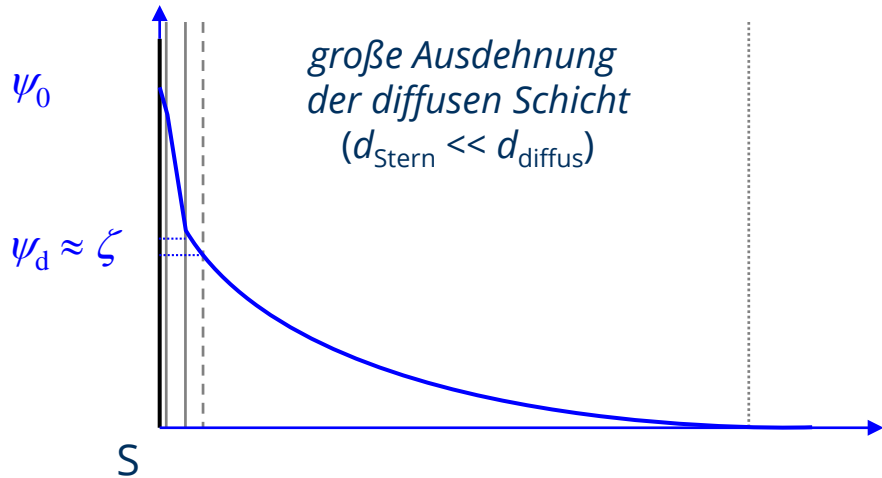


IHP = innere Helmholtz-Ebene S = Oberfläche
 OHP = äußere Helmholtz-Ebene SP = Scherebene
 negative OF-Ladung → ψ -Achse zeigt nach $-\infty$

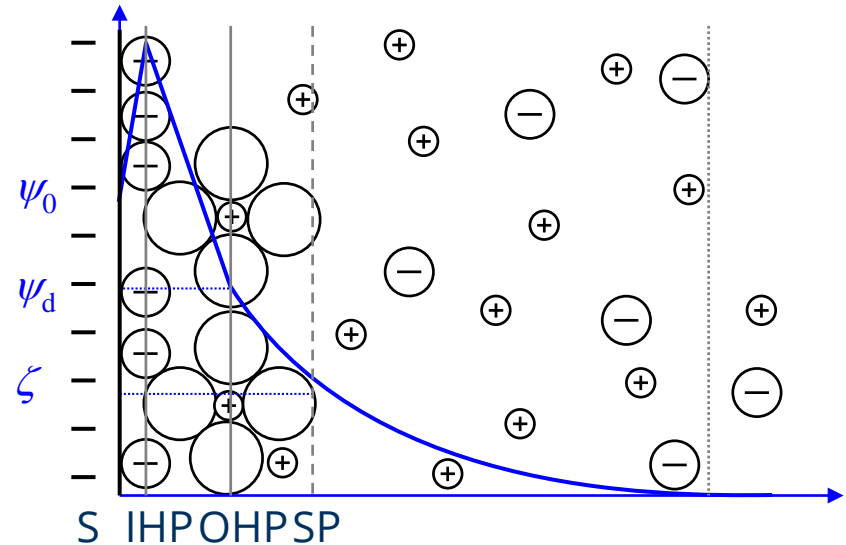
- Sternschicht strukturiert
 - IHP: Ionen ohne Hydrathülle
 - OHP: Ionen mit Hydrathülle
- diffuser Schicht
 - beginnt an OHP
 - inkl. hydratisierter Ionen
 - kompensiert Ladung in S & IHP
 $\sigma_0 + \sigma_i + \sigma_d = 0$
- messbare Größen:
 - Zetapotenzial ζ
 (auch: *elektrokinetisches Potenzial*)
 - Oberflächenladungsdichte σ_0
- nicht messbar:
 - OF-Potenzial ψ_0
 - Potenziale an IHP & OHP
 - Ladung in der diffusen Schicht

Struktur der Elektrochemischen Doppelschicht

weitere Erläuterungen

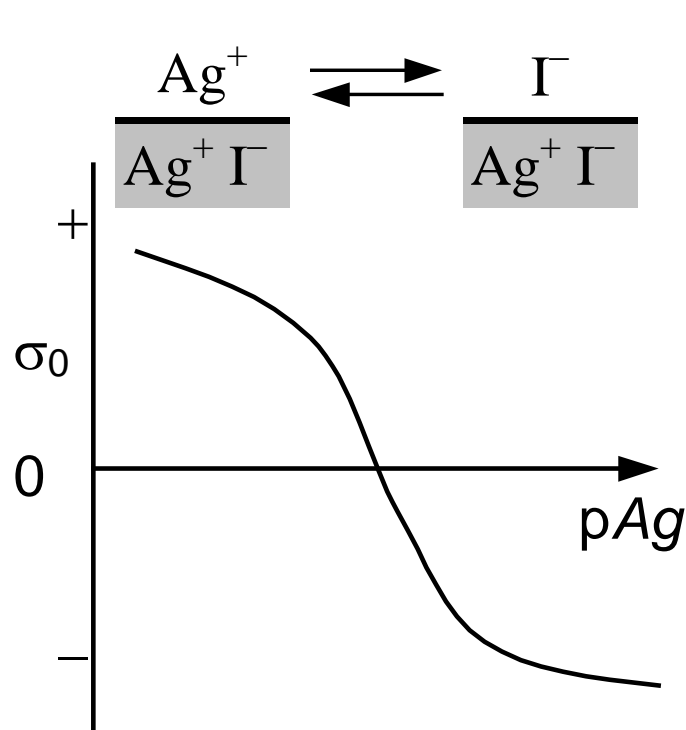


- das Potenzial ζ an der Scherebene ist eine gute Approximation für ψ_d
- bei Adsorption von Ko-Ionen wird das Potenzial an IHP verstärkt $|\psi_i| > |\psi_0|$
- sind Kationen hydratisiert, dann in der Stern- wie auch in diffuser Schicht (i.d.R. nicht gezeigt für diffuse Schicht)

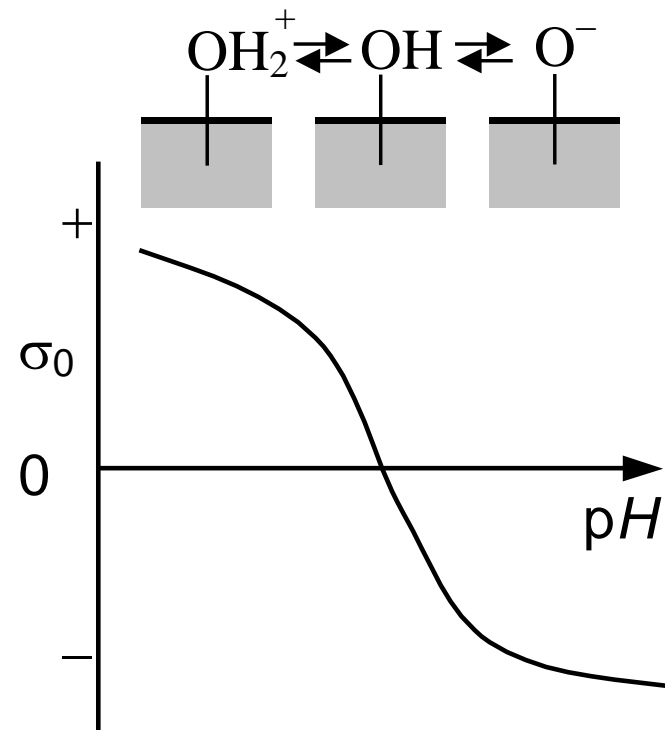


7.3 Elektrochemische Doppelschicht – *Einfluss von ionischen Spezies* –

Potenzial bestimmende Ionen (PDI)



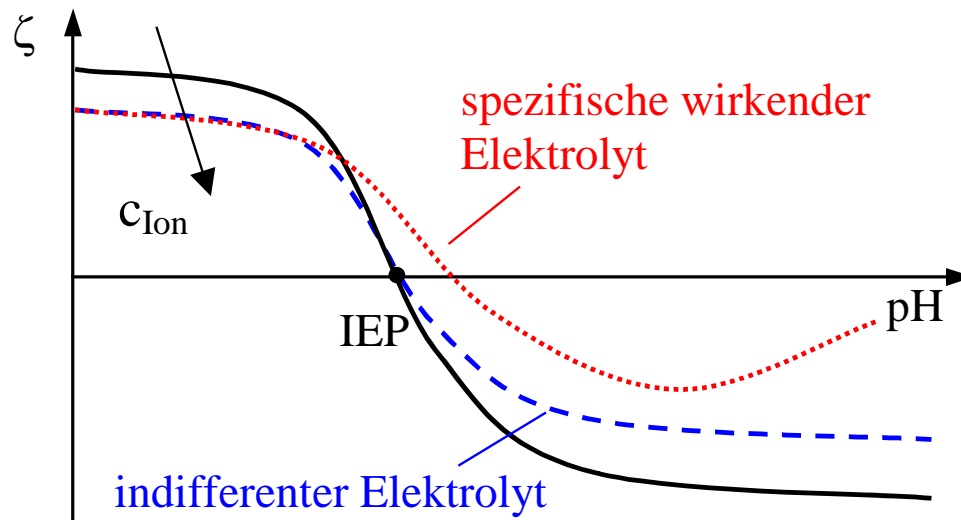
Silberiodid in Wasser



Metalloxide in Wasser

Indifferente und spezifisch wirkende Elektrolyte

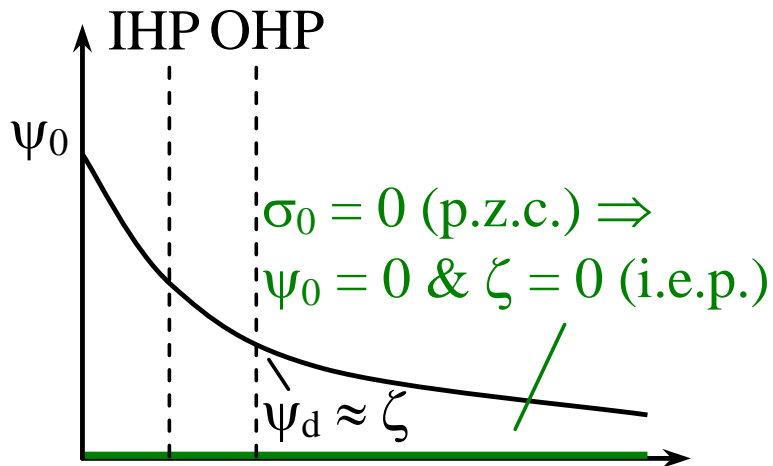
Einfluss auf Zetapotenzialkurven



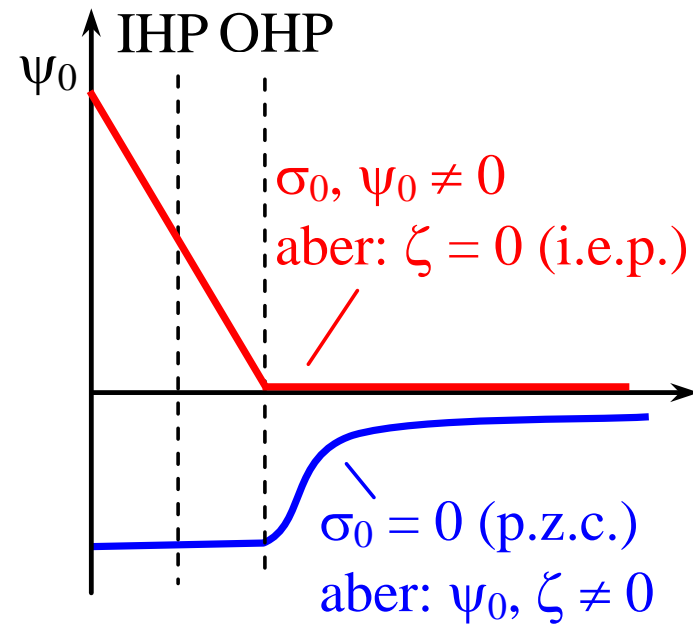
- Abhängigkeit des Zetapotenzials vom pH-Wert

Indifferente und spezifisch wirkende Elektrolyte

Ladungsnulldpunkt (PZC) & isoelektrischer Punkt (IEP)



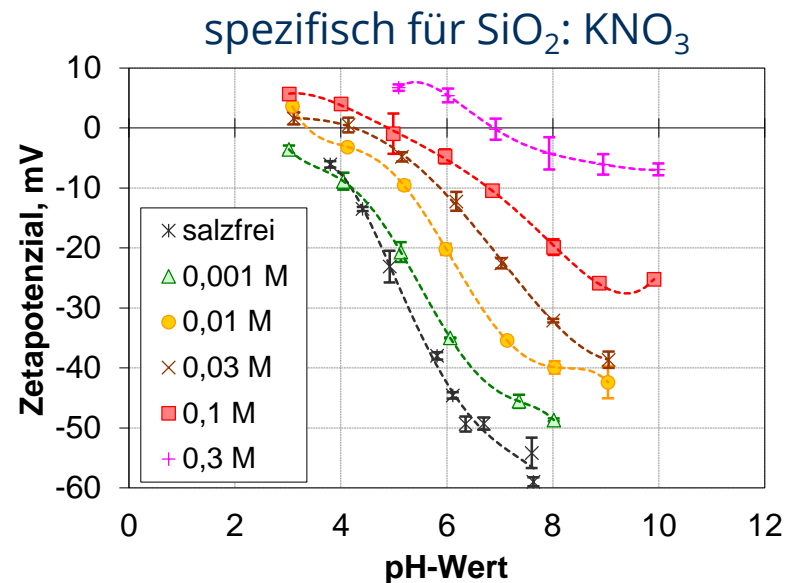
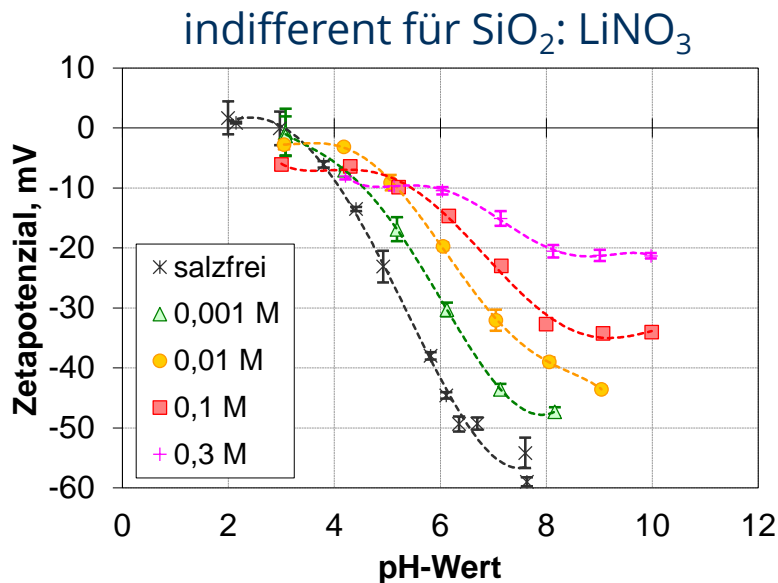
indifferente Ionen
PZC = IEP



spezifisch adsorbierte Ionen
PZC \neq IEP

Indifferente und spezifisch wirkende Elektrolyte

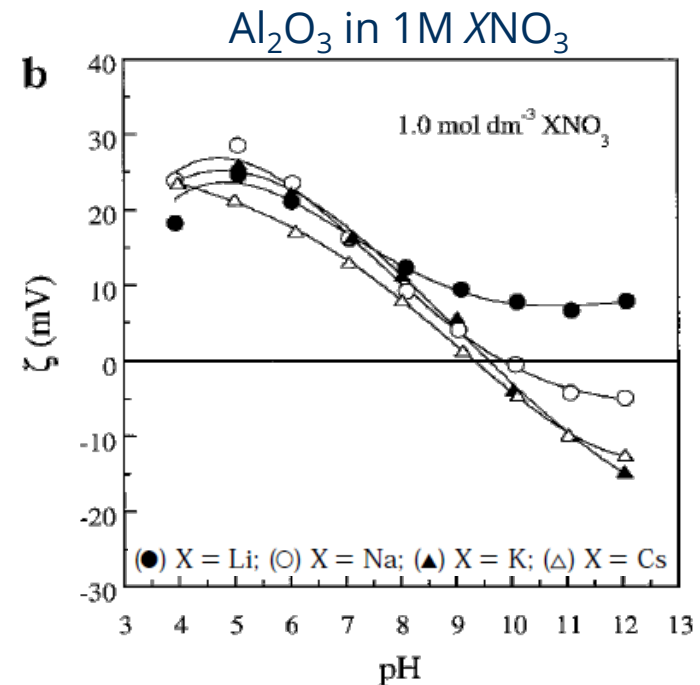
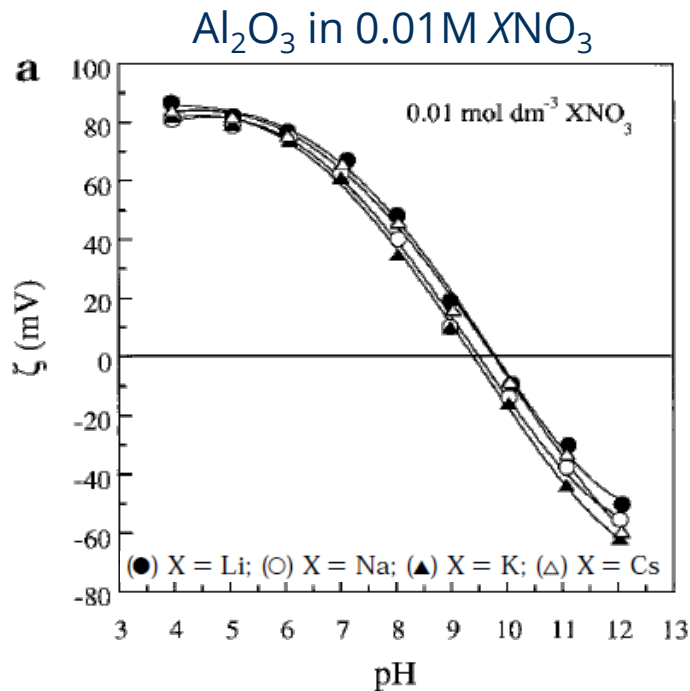
Beispiel



- Zetapotenzialverläufe für 5 Ma.-% SiO₂ in wässrigen Elektrolytlösungen
- deutliche Verschiebung des isoelektrischen Punktes im Fall von K⁺-Ionen
- Quelle: K.M. Paciejewska, *Untersuchung des Stabilitätsverhaltens von binären kolloidalen Suspensionen*. Dissertation TU Dresden, **2010**; Abb. 5.1 & 5.2

Indifferente und spezifisch wirkende Elektrolyte

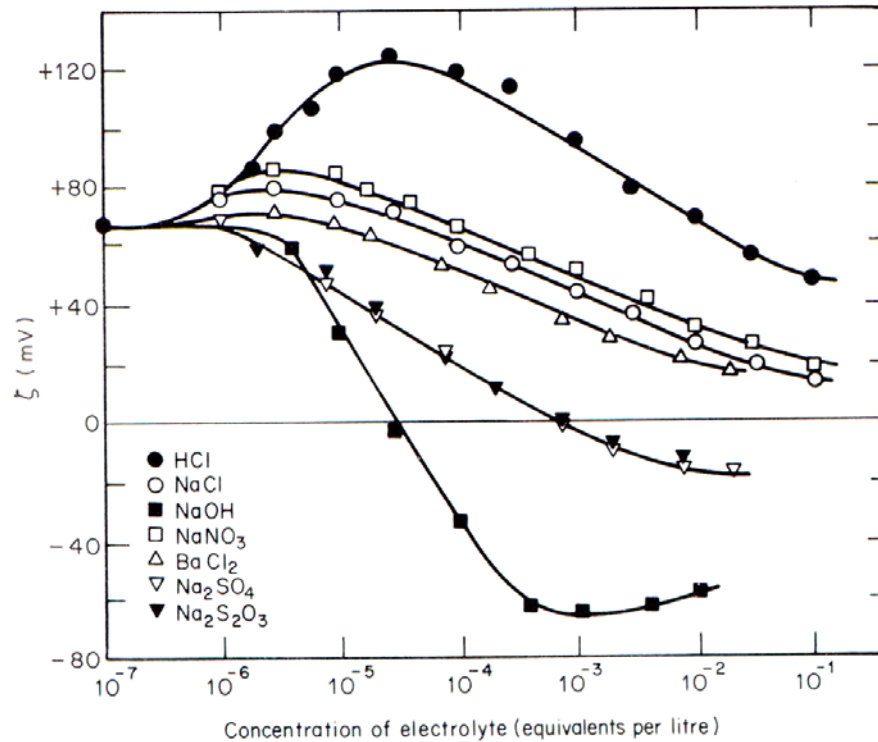
Beispiel



- Zetapotenzialverläufe für 7.5 Ma.-% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ in wässrigen Elektrolytlösungen
- deutliche Verschiebung des isoelektrischen Punktes im Fall von Li^+ -Ionen
- Quelle: Johnson et al., *Langmuir*, 15(8):2836-2843, 1999; [doi: 10.1021/la980875f](https://doi.org/10.1021/la980875f)

Spezifisch adsorbierte Elektrolyte

Aluminiumoxid + verschiedene Elektrolyte

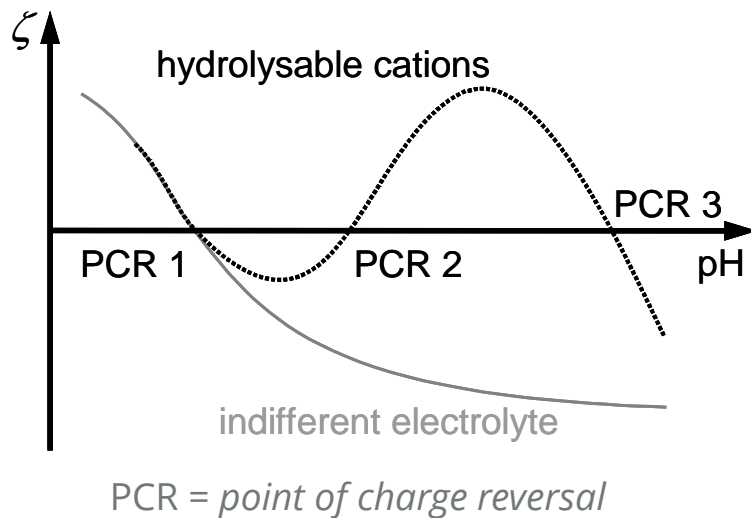


- HCl *potenzialbestimmend*
 - NaNO₃
 - NaCl
 - △ BaCl₂
 - ▼ Na₂S₂O₃
 - ▽ Na₂SO₄
 - NaOH *potenzialbestimmend*
- } indifferente Elektrolyte
- } spezifisch adsorbiert

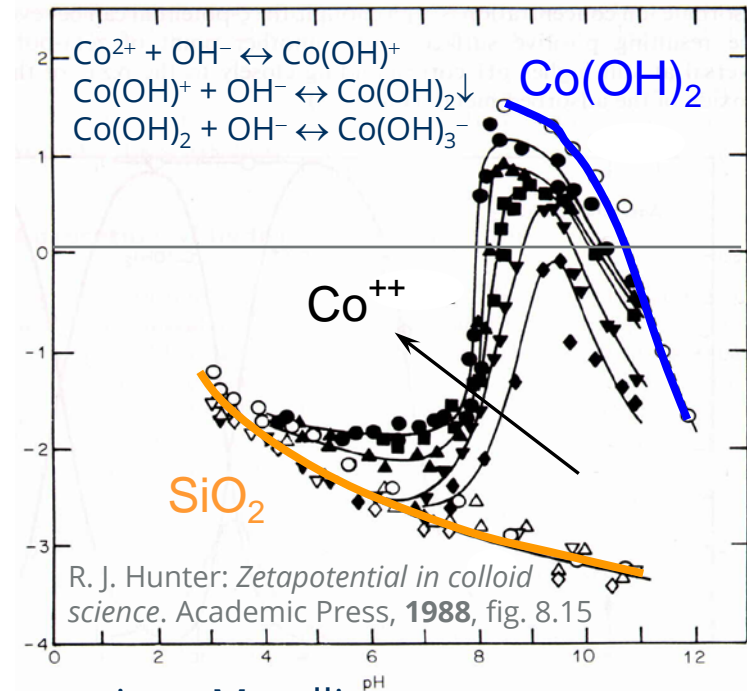
R. J. Hunter: *Zetapotential in colloid science*. Academic Press, 1988, fig. 6.7

Oberflächenausfällung

spezieller Effekt für mehrwertige Kationen



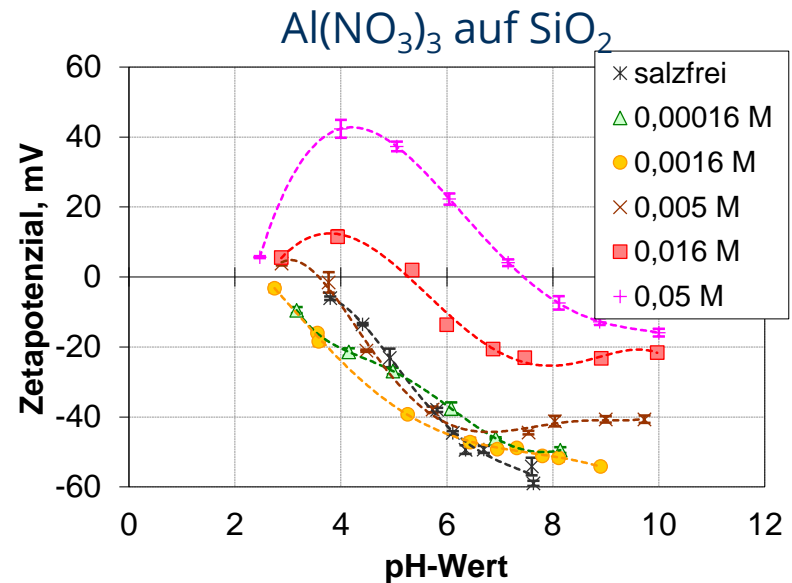
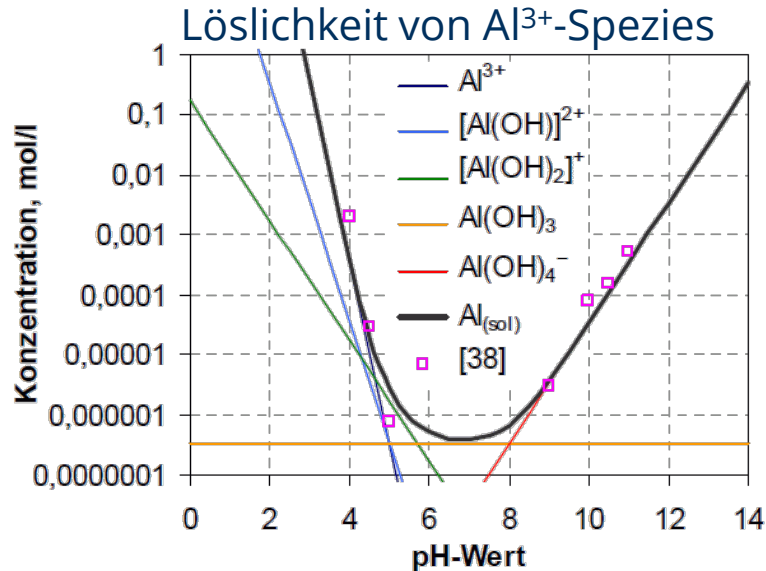
Co-Salz und SiO₂-Partikel



- (mehrstufige) Hydrolyse von hydratisierten, mehrwertigen Metallionen:
 - $\{\text{M}[\text{H}_2\text{O}]_n\}^{z+} + \text{H}^+ \leftrightarrow \{\text{M}[\text{H}_2\text{O}]_{n-1}(\text{OH})\}^{(z-1)+}$ oder kurz: $\text{M}(\text{OH})^{(z-1)+}$
- zu möglichen Hydrolyseprodukten zählt auch das (schwer lösliche) Metallhydroxid
 - Löslichkeit ist pH-abhängig, geringe Löslichkeit insb. für mehrwertige Kationen
 - Ausfällung des Hydroxids auf Partikeloberfläche → ggf. Ladungsumkehr

Oberflächenausfällung

Beispiel



- die verschiedenen ionischen Al-Spezies befinden sich in einem pH-abh. Gleichgewicht
 - im stark sauren / basischen Milieu: vorwiegend Al^{3+} bzw. $\text{Al}(\text{OH})_4^-$
 - um pH 7: vor allem $\text{Al}(\text{OH})_3$ mit geringer Löslichkeit
- ➔ In Suspensionen: Ausfällung von $\text{Al}(\text{OH})_3$ auf Partikel ➔ veränderte OF-Chemie
- Bildquellen: K.M. Paciejewska, Dissertation, TU Dresden, **2010**; Abb. 3.4 & 5.3

7.4 Elektrochemische Doppelschicht

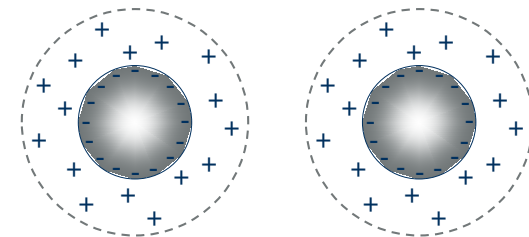
– *Doppelschichtwechselwirkungen* –

Doppelschichtwechselwirkung

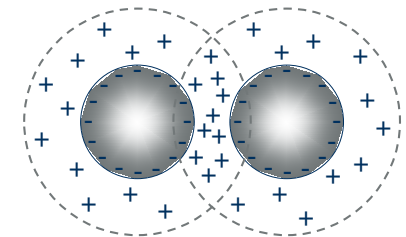
- überlappende Doppelschichten → attraktive oder repulsive Wechselwirkungen
- quantifiziert als
 - Kraft (oder Druck – *disjoining pressure*)
 - Energiepotenzial
 - jeweils in Abhängigkeit vom Oberflächenabstand der Partikel
- grundsätzliche Zusammenhänge
 - gleichartige Partikel → repulsive Wechselwirkung
wobei Stärke der Abstoßung abh. von DS-Anpassung: $CP < CR < CC$
 - entgegengesetzt geladene Partikel → attraktive Wechselwirkung
 - verschiedenartige Partikel (d.h. Unterschiede in σ_0 und ψ_0)
→ Qualität der Wechselwirkung kann vom OF-Abstand abhängen
→ maßgeblich sind die DS-Anpassungen an der schwächer geladenen OF

Überlappende Doppelschichten

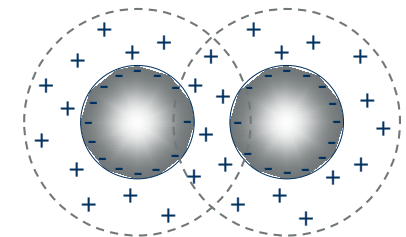
- Doppelschichtwechselwirkung
 - innerhalb eines Abstands $5/\kappa$ von der Partikeloberfläche ist die Ladung von OF und Stern-Schicht kompensiert
 - d.h. Partikel im Abstand $>10/\kappa$ sind „einander egal“
 - Abstände $<10/\kappa \rightarrow$ Überlappung der diffusen Schichten und ladungsabhängige *Doppelschichtwechselwirkung*
- Überlappung der diffusen Schichten
 - lokale Erhöhung der Gegenionenkonzentration
 - Anpassung der Oberflächenladung (σ_0) sowie der adsorbierten Ladung (σ_i) und/oder Anpassung des Oberflächenpotenzials (ψ_0)
- Fallunterscheidung
 - konstantes OF-Potenzial (CP): \rightarrow Abnahme von σ_0
 - konstante OF-Ladung (CC): \rightarrow starke Zunahme von ψ_0
 - Anpassung von Ladung und Potenzial entsprechend Aufladungs- und Adsorptionsgleichgewichten (CR):
 \rightarrow Abnahme von σ_0 und leichte Zunahme von ψ_0



keine DS-Wechselwirkung



konstante OF-Ladung



veränderte OF-Ladung

Doppelschicht-Anpassung bei Überlappung

(charge regulation)

- konstantes Potenzial (CP):
 - *Idee*: für Salzkristalle und Metalloxide ist Aufladung als Redox-Reaktion interpretierbar → OF-Potenzial = Nernst-Potenzial
 - *plus*: indifferente Ionen überwiegen potenzialbestimmende → letztere sind von DS-Überlappung kaum betroffen → Potenzial bleibt gleich
- konstante Ladungsdichte (CC):
 - *entweder*: Oberflächenladung ist unabhängig von gelösten Ionen (Tonminerale)
 - *oder*: relevante Zeitskalen sind zu kurz für Anpassung der OF-Ladung
- Kritik:
 - Konzentrationsverteilung gilt auch für potenzialbestimmende Ionen
 - reale DS → Sternschicht → effektive Ladung abh. von adsorbierten Ionen
- Ladungsregulierung (CR):
 - *Idee*: Erhöhung der Ionenkonzentration in überlappenden Doppelschichten → beeinflusst OF-Ladung und verstärkt die Adsorption in der Sternschicht, verändert außerdem das OF-Potenzial und dessen Verlauf
 - *Berechnung*: via Reaktions+Adsorptionsgleichgewichte, via „mittlere“ Regularis.

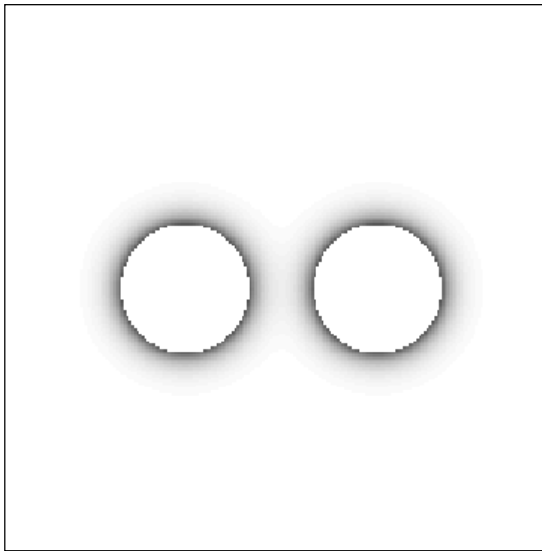
Doppelschicht-Anpassung bei Überlappung

Beispiel für ungleiche Doppelschichten

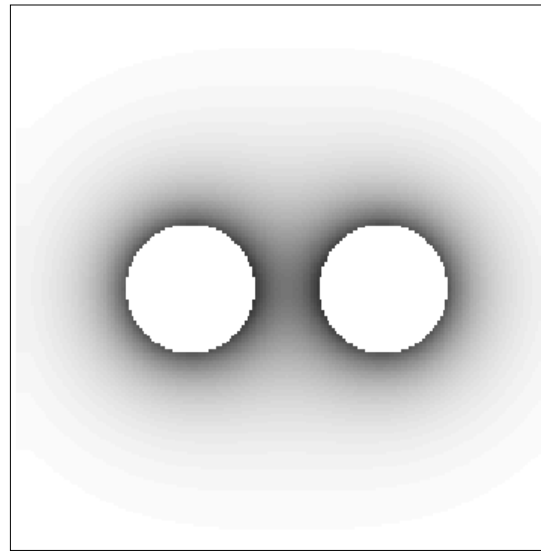
- Stoffsysteme
 - SiO₂-Partikel (pH_{PZC} = 2) and Al₂O₃-Partikel (pH_{PZC} = 9)
 - in wässriger Lösung mit pH 9.5 → beide OF negativ geladen, $|\sigma_{0,\text{SiO}_2}| > |\sigma_{0,\text{Al}_2\text{O}_3}|$
 - *Erwartung*: gegenseitige Abstoßung bei Kollision der Doppelschichten
- Annahmen
 - OF-Ladung bestimmt durch Protonierung / Deprotonierung von –OH-Gruppen
 - keine spezifisch adsorbierenden Ionen
- Ladungsregulierung
 - Gegenionen in isolierten Doppelschichten: u.a. H⁺ (→ lokale Absenkung des pH)
 - H⁺-Überschuss an SiO₂ höher als an Al₂O₃ (wegen höherer Ladungsdichte)
 - überlappende Doppelschicht: H⁺-Überschuss bestimmt von SiO₂
 - pH-Wert in Überlappungszone < pH-Wert in diffuser Schicht von Al₂O₃
 - gegebenenfalls: pH_{Überlappung} < 9, d.h. < PZC von Al₂O₃
→ im Überlappungsbereich positive Umladung der Al₂O₃-Oberfläche
 - *Konsequenz*: anziehende anstatt von abstoßende Wechselwirkung.

Potenzialverteilung an überlappenden Doppelschichten („mittlere Ladungsregulierung“)

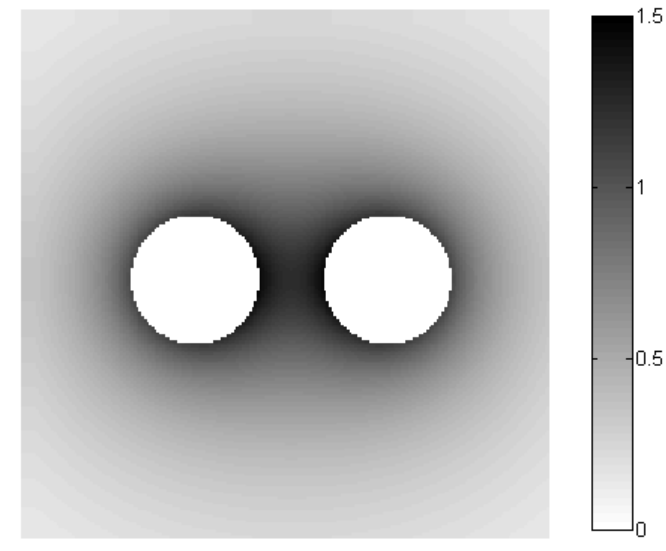
$\kappa a = 5$



$\kappa a = 1$



$\kappa a = 0.2$



- elektrisches Potenzial bezogen auf Oberflächenpotenzial ψ_0 der isolierten Kugel
 - weiß = kein elektrisches Potenzial (im Partikel, in der Bulklösung)
 - dunkelgrau = maximales Potenzial für die isolierte Kugel
 - schwarz = maximales Potenzial in der Überlappungszone

7.5 Elektrochemische Doppelschicht

– *Literaturhinweise* –

Literatur zur Weiterbildung

Lehrbücher & Monographien:

- R. J. Hunter, *Zetapotential in colloid science, Principles and Application*. Academic Press, London & San Diego, **1988**.
- H.-D. Dörfler, *Grenzflächen- und Kolloidchemie*; Kap. 5; VCH-Verlag, Weinheim, **1994**.
- J. Lyklema, *Fundamentals of interface and colloid science, Volume III Solid-liquid interfaces; chpt. 3*. Academic Press, London & San Diego, **1995**.
- D. Myers, *Surfaces, interfaces, and colloids: Principles and applications*, 2nd ed.; chpt. 5; Wiley-VCH, New York, **2002**; [doi:10.1002/0471234990](https://doi.org/10.1002/0471234990)
- Lauth & Kowalczyk, *Einführung in die Physik und Chemie der Grenzflächen und Kolloide*, Kap. 8; Springer, **2016**; [doi:10.1007/978-3-662-47018-3](https://doi.org/10.1007/978-3-662-47018-3)
- F. Babick: *Suspensions of colloidal particles and aggregates*; chpt. 3. In series: *Particle Technology Series*, vol. 20. Springer, **2016**; [doi:10.1007/978-3-319-30663-6](https://doi.org/10.1007/978-3-319-30663-6)