

Az elektrokémiai kettősréteg vizsgálata

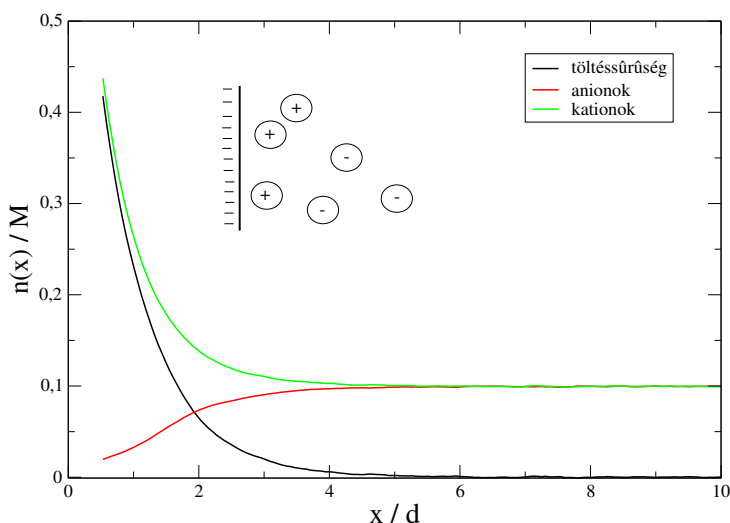
2005-02-11

1. Bevezető

Az elektrokémiai kettősréteg az elektrolit és az elektód határán alakul ki. Amennyiben az elektódon egy adott felületi töltést σ helyezünk el, akkor az ellentétes töltésű ionokat ez az elektródtöltés az elektródhoz vonzza, míg az azonos töltésű ionokat inkább taszítja. Ahogy az 1. ábra mutatja, ez egy valószínűségi kijelentés. Ha feltesszük, hogy az elektródtöltés negatív, a kationok lokális sűrűsége nagyobb az elektród közelében mint az anionok sűrűsége, $n_+(x)$ ill. $n_-(x)$, ahol x az elektródtól való távolság. Az elektródtól távolodva a sűrűségek a megfelelő tömbfázisbeli értékekhez tartanak ($n_i(x) \rightarrow n_i^B$ ha $x \rightarrow \infty$).

A kettő különbsége adja a töltéssűrűséget 1:1 elektrolit esetén. Általánosan: $\rho(x) = q_+n_+(x) + q_-n_-(x)$. A töltéssűrűség a fal mellett pozitív és az elektródtól távolodva nullához tart. Ezt a réteget nevezik *diffúz rétegnek*.

A diffúz rétegben levő töltés pontosan ellensúlyozza az elektródon levő töltést. Az elektródon lévő töltések rétege és a diffúz rétegben levő töltések együtt alkotják a kettősréteget. Ez tulajdonképpen egy dipólréteg, ami egy potenciálugrást létesít a tömbfázishoz viszonyítva. Az elektród felületének potenciálját nevezzük elektródpotenciálnak. Célunk ennek számítása. A tömbfázis elektromosan semleges, ezért átlagos elektromos potenciálja zérus.



2. A Poisson-egyenlet

Az elektrosztatika két alapegyenlete Maxwell I. és II. törvénye:

$$\nabla \cdot \mathbf{D}(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) \quad (1)$$

és

$$\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}) = 0 \quad (2)$$

Az első egyenletben $\mathbf{D} = \epsilon_0 \epsilon \mathbf{E}$ az elektromos eltolás vektora, ϵ a közeg dielektromos állandója, ϵ_0 a vákuum permittivitása és \mathbf{E} az elektromos térerősség. Az elektrokémiai kettősréteg alapvető modelljeiben az oldószert egy folytonos dielektrikummal írják le. Az oldószer a legtöbb esetben víz, aminek a dielektromos állandója $\epsilon = 78.46$. Az oldat dielektromos állandója a koncentráció növekedésével csökken, ezt is figyelembe lehet venni.

A második egyenlet, mely szerint az elektrosztatikus tér rotációja zérus, azt fejezi ki, hogy a tér konzervatív és létezik potenciálja, ami a térerősséggel a következő viszonyban áll:

$$-\nabla\psi(\mathbf{r}) = \mathbf{E}(\mathbf{r}) \quad (3)$$

azaz a térerősség a potenciál negatív gradiense. A negatív előjel megállapodás kérdése, a pozitív ionok abban a térerősség irányába mozognak és a potenciál csökkenésének irányába. A térerősségből integrálással kapható a potenciál, amiből rögtön következik, hogy a potenciál csak egy tetszőlegesen választható konstans erejéig meghatározott mennyiség. Ez általában nem okoz gondot, mert amúgy is csak két pont közötti potenciálkülönbségre vagyunk kíváncsiak (a feszültségre). Ha mégis szükségünk van a potenciál abszolút értékére, választanunk kell egy nullpontot. Triviális választás a végtelen, mint viszonyítási pont, a töltésrendszerünktől végtelen távolságban a potenciál nullához tart. De más választás is lehetséges, a rendszertől függően, az elektrokémiai cellák esetében pl. a standard hidrogénelektód potenciálja a nullpont.

Az elektromos kettősrétegben az elektródot egy végtelen kiterjedésű töltött sík felülettel modellezzük, emiatt a rendszer planáris geometriával rendelkezik: a rendszer a felülettel párhuzamos két dimenzióra nézve homogén. Ezért az 1. egyenlet felírható egy dimenzióban:

$$\frac{dD(x)}{dx} = \rho(x) \quad (4)$$

ahol $D(x)$ az elektromos eltolás vektorának x -komponense. Feltéve, hogy a dielektromos állandó konstans, azaz a dielektrikum homogén, ez felírható a potenciál segítségével:

$$D(x) = \epsilon_0 \epsilon E(x) = -\epsilon \frac{d\psi(x)}{dx} \quad (5)$$

Ezt az alakot az 4. egyenletbe helyettesítve kapjuk a Poisson-egyenlet 1 dimenziós, a kettősréteg problémára alkalmazható alakját:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon} \rho(x) \quad (6)$$

A Poisson-egyenlet általános alakja

$$\nabla \cdot [\epsilon(\mathbf{r})\nabla\psi(\mathbf{r})] = -\frac{1}{\epsilon_0}\rho(\mathbf{r}) \quad (7)$$

3. A Poisson-egyenlet megoldása

A Poisson-egyenlet egy differenciálegyenlet, amit a megfelelő peremfeltételekkel meg kell oldani. Általában a töltéssűrűségeloszlás ismert, aminek ismeretében meg kell határozni a potenciált. Ez az egyenlet alkalmasabb a probléma megoldására, mint az I. Maxwell egyenlet (1. egyenlet). mert skalár-egyenlet és nem vektoregyenlet.

Tegyük fel, hogy $\rho(x)$ rendelkezésre áll, mondjuk Monte Carlo szimulációval kiszámítottuk. A kettősréteg esetében a peremfeltételeink a következők: mind a potenciál, mind a térerősség nullához kell, hogy tartson ahogy $x \rightarrow \infty$.

Megmutatható, hogy a megoldás előáll a következő integrál alakjában:

$$\psi(x) = -\frac{1}{\epsilon_0\epsilon} \int_x^\infty \rho(x')(x-x')dx' \quad (8)$$

A bizonyítás egyszerű, kétszer differenciálni kell $\psi(x)$ -et, és visszkapjuk a Poisson-egyenletet. Két tagra bontva a potenciált

$$\psi(x) = -\frac{x}{\epsilon_0\epsilon} \int_x^\infty \rho(x')dx' + \frac{1}{\epsilon_0\epsilon} \int_x^\infty \rho(x')x'dx' \quad (9)$$

és differenciálva (az első tagot szorzatként) kapjuk:

$$\frac{d\psi(x)}{dx} = -\frac{1}{\epsilon_0\epsilon} \int_x^\infty \rho(x')dx' - \frac{x}{\epsilon_0\epsilon}\rho(x) + \frac{x}{\epsilon_0\epsilon}\rho(x) \quad (10)$$

ahol felhasználtuk, hogy

$$\frac{d}{dx} \int_x^\infty \rho(x')dx' = \rho(x) \quad (11)$$

mivel a deriválás az integrálás inverz művelete. A 10. egyenletet újra differenciálva előáll a Poisson-egyenlet. Az elektromos térerősség a 10. egyenletből:

$$E(x) = -\frac{d\psi(x)}{dx} = \frac{1}{\epsilon_0\epsilon} \int_x^\infty \rho(x')dx' \quad (12)$$

Ha tehát a töltéssűrűség ismert, numerikus integrálás segítségével a potenciálprofil meghatározható a 8. egyenletből.

4. A Gouy-Chapman elmélet

A XX. század elején Gouy és Chapman egymástól függetlenül közölték a Poisson-egyenlet megoldását a Boltzmann-eloszlás feltételezésével. Ezért ez tulajdonképpen nem más, mint a Poisson-Boltzmann (PB)

egyenlet. A Poisson-egyenlet "vezérli" az elektrosztatikát, a Boltzmann-eloszlás pedig a statisztikus mechanikát. Ugyanez a megközelítés használatos ionok szolvatációjánál tömbfázisban, ahol Debye-Hückel (DH) elméletnek hívják, illetve kolloidkémiaiban, ahol Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) egyenletnek nevezik. A biofizikában egyszerűen csak Poisson-Boltzmann egyenletnek nevezik. Az elmélet eleganciája és analitikus megoldása miatt még ma is széles körben használják a kísérleti eredmények analizálására.

Az elmélet feltételezi, hogy az ionok ponttöltések. Ez a feltételezés önmagában alacsony koncentrációkra korlátozza az elmélet érvényességi tartományát.

Írjuk fel a Poisson-egyenletet a különböző ionok sűrűségeloszlásainak ($n_i(x)$) függvényében:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{1}{\epsilon_0\epsilon} \sum_i q_i n_i(x) \quad (13)$$

Feltesszük, hogy ezekre a sűrűség eloszlásokra a Boltzmann eloszlás érvényes:

$$n_i(x) = n_i^B \exp(-q_i\psi(x)/kT) \quad (14)$$

ahol n_i^B az illető komponens sűrűsége a tömbfázisban. Ez az egyenlet annak a valószínűségét adja meg, hogy az illető ion az x helyen tartózkodik. Ez a valószínűség annak az energiának az exponenciális arányos, amit az illető ion az adott helyen felvesz kT egységben mérve. Látható, hogy az egyenlet egy összefüggést állapít meg a potenciál és a sűrűség között. A másik egyenlet, ami egy ilyen összefüggést megállapít, az éppen a Poisson-egyenlet. A kettő együtt megoldható.

A fenti Boltzmann-eloszlás megkapható az elektrokémiai potenciálokra vonatkozó egyensúlyi feltételből. Az i -edik szpecies elektrokémiai potenciálja:

$$\mu_i = kT \ln [\Lambda_i n_i(x)] + q_i\psi(x) \quad (15)$$

A jobb oldalon az első tag az ideális gáz kémiai potenciálját adja (ne feledjük, hogy a részecskék pontszerűek), a második tag az elektrosztatikus energiát. A kettőből áll össze az elektrokémiai potenciál. A rendszer az elektród közelében egyensúlyban van a rendszerrel távol az elektródtól, azaz a tömbfázissal. A tömbfázisban a kémiai potenciál

$$\mu_i = kT \ln(\Lambda_i n_i^B) \quad (16)$$

A tömbfázisban $\psi(x) = 0$. A két (elektro)kémiai potenciál egyenlőségéből éppen a Boltzmann-eloszlás következik. Vegyük észre, hogy az ionok pontszerűnek való feltételezése kulcsfontosságú. Ha az ionok mérettel rendelkeznének, entropikus tagok jelennének meg. Ezeket a szimuláció magától értetődően szolgáltatja, és ha elmélettel akarnánk kiszámítani őket, egy az elektrosztatikus energiára vonatkozó egyszerű Boltzmann-eloszlásnál fejlettebb statisztikus mechanikai elméletre van szükségünk. Léteznek ilyen elméletek, pl. különböző integrálegyenletek, a főkömbi közelítés, vagy sűrűségfüggvény-elméletek.

A Boltzmann-eloszlást (14. egyenlet) a Poisson-egyenletbe (13) helyettesítve kapjuk a Poisson-Boltzmann egyenletet:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{1}{\epsilon_0\epsilon} \sum_i q_i n_i^B \exp(-q_i\psi(x)/kT) \quad (17)$$

5. A Poisson-Boltzmann egyenlet megoldása

Az egyenlet megoldásánál a következő feltételezésekkel élünk:

$$\psi(x) \rightarrow 0 \text{ ha } x \rightarrow \infty$$

$$\text{Rögzítsük az elektródpotenciált: } \psi(0) = V.$$

Linearizáljuk az egyenletet! Ehhez fel kell tenni, hogy $q_i\psi(x) \ll kT$. Ekkor az exponenciális Boltzmann-faktor sorbafejthető:

$$e^{-y} = 1 - y + \frac{y^2}{2!} - \dots \quad (18)$$

Írjuk fel a szummát:

$$\sum_i q_i n_i^B \exp(-q_i\psi(x)/kT) = \sum_i q_i n_i^B - \sum_i q_i n_i^B \frac{q_i\psi(x)}{kT} \quad (19)$$

A jobboldal első tagja zérus, mivel a tömbfázis elektromosan semleges. Bevezetve a Debye-féle árnyékolási hosszat:

$$\kappa^2 = \sum_i \frac{q_i^2 n_i^B}{\epsilon_0 \epsilon kT} \quad (20)$$

a PB-egyenlet a

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = \kappa^2 \psi(x) \quad (21)$$

alakúra egyszerűsödik. Ennek a megoldása

$$\psi(x) = V e^{-\kappa x} \quad (22)$$

Kétszer deriválva könnyen ellenőrizhető, hogy a 22. egyenlet valóban megoldása a PB-egyenletnek. Az is látható, hogy a határfeltételek teljesülnek. Az eredményből a Debye-féle árnyékolási hossz is értelmezhető: az az inverz távolság (m^{-1} dimenziójú), amely alatt a potenciál az e -ad részére csökken.

A potenciál visszahelyettesítésével a sűrűségprofilra azt kapjuk eredményül, hogy

$$n_i(x) = n_i^B \left[1 - \frac{q_i\psi(x)}{kT} \right] = n_i^B \left[1 - \frac{q_i V}{kT} e^{-\kappa x} \right] \quad (23)$$

6. Szimuláció és elmélet összehasonlítása

A szimulációval való összehasonlításnak van egy problematikus pontja. A szimulációban az elektródtöltést rögzítjük és az elektródpotenciált kapjuk eredményül. A szimuláció egy jól meghatározott modellre a statisztikus hibán belül egzakt eredményt szolgáltat. A Gouy-Chapman elmélet csak egy közelítés (pontoszerű ionok, linearizálás).

Felvetődik a kérdés, hogy az elektródpotenciált, vagy az elektródtöltést használjuk-e független változóként. Végezzük el az összehasonlítást így is meg úgy is. Azt az esetet, amikor V -t rögzítjük, megoldottuk az előző fejezetben. Most keressük meg a V -hez tartozó elektródtöltést! Ehhez integrálni kell a sűrűségprofilokat. Mivel a kettősrétegben levő töltés pontosan semlegesíti az elektródtöltést, felírhatjuk, hogy

$$\sigma = \int_0^\infty \left[\sum_i q_i n_i(x) \right] dx \quad (24)$$

Az integrált felírva:

$$\int_0^\infty \left[\sum_i q_i n_i^B - \sum_i \frac{q_i^2 n_i^B V}{kT} e^{-\kappa x} \right] dx = - \int_0^\infty \left(\sum_i q_i^2 n_i^B \right) \frac{V}{kT} e^{-\kappa x} dx \quad (25)$$

ahol a nem-exponenciális tagok a tömbfázis elektronegativitása miatt kiestek. Az integrálást elvégezve kapjuk

$$\sigma = \left(\sum_i q_i^2 n_i^B \right) \frac{V}{\kappa kT} = \left(\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon kT} \sum_i q_i^2 n_i^B \right) \frac{\epsilon_0 \epsilon V}{\kappa} = \kappa^2 \frac{\epsilon_0 \epsilon V}{\kappa} = \epsilon_0 \epsilon V \kappa \quad (26)$$

Az egyenlet megad egy összefüggést V és σ között, tehát bármelyiket választhatjuk független változóként. Tartsuk észben azonban, hogy a GC elmélet által adott $V \leftrightarrow \sigma$ viszony nem feltétlenül egyezik meg a valódi, szimulációk által adott $V \leftrightarrow \sigma$ viszonyal.

Az elektród és a diffúzréteg elképzelhető, mint egy kondenzátor egy-egy fegyverzete. Valóban, a 26. egyenlet megadja azt az összefüggést, ami a kondenzátor potenciálját viszonyítja a kondenzátor töltéséhez. Ha a kapacitást úgy definiáljuk, hogy

$$C = \frac{\sigma}{V} \quad (27)$$

a kettősréteg kapacitására, a 26. egyenletből kapjuk, hogy:

$$C = \epsilon_0 \epsilon \kappa \quad (28)$$

7. A Gouy-Chapman-Stern elmélet

A GC elméletnek a fent leírt formájában van egy fontos, de könnyen kiküszöbölhető hiányossága. Mivel az ionokat pontszerűnek tekintjük, azt is megengedjük, hogy az ionokat reprezentáló ponttöltések az elektródot tetszőlegesen kicsi távolságra megközelítsék. A valóságban ez nyilván nincs így, a töltések az elektródot legfeljebb $d/2$ távolságban (az ionok sugara) tudják megközelíteni. Ez a szimulációban nyilvánvalóan teljesül, mert ott az ionokat d átmérőjű töltött merevgömbökként modellezzük és nem engedjük meg a gömböknek az elektróddal való átlapolódását.

Stern javasolta, hogy a GC elméletben az ionokat továbbra is pontszerű részecskéként modellezzük, de ne engedjük meg egyiknek, hogy az elektródot $d/2$ távolságnál jobban megközelítsék. Az elektródhoz

közel így kialakult réteget, amelyben töltések nincsenek, de potenciálesés van, Stern-rétegnek nevezik. Használatos a Helmholtz-réteg vagy kompakt-réteg elnevezés is.

Egyenleteink ezzel a feltételezéssel nem sokat módosulnak, tulajdonképpen csak eltoljuk a potenciál- és sűrűségprofilokat $d/2$ értékkel. A potenciált hasonlóképpen származtathatjuk, mint fent, csak a referenciapont most nem az $x = 0$, hanem az $x = d/2$ pont lesz. Ebben a pontban legyen a potenciál V_d , amit diffúzréteg-potenciálnak nevezünk. Ekkor hasonló megfontolások alapján kapjuk a potenciálra, hogy:

$$\psi(x) = V_d e^{-\kappa(x-d/2)} \quad (29)$$

$x > d/2$ -re. A diffúzréteg potenciál egyszerűen megkapható a következőképpen. A Stern-réteg vastagsága $d/2$, a télerősség a Stern-rétegben $E = \sigma/\epsilon_0\epsilon$. A potenciálesés

$$V - V_d = Ed/2 = \frac{d\sigma}{2\epsilon_0\epsilon} \quad (30)$$

ahonnan

$$V_d = V - \frac{d\sigma}{2\epsilon_0\epsilon} \quad (31)$$

A potenciálprofil $x < d/2$ -re lineáris:

$$V(x) = V - Ex = V - \frac{\sigma x}{\epsilon_0\epsilon} \quad (32)$$

A sűrűségprofilok pedig:

$$n_i(x) = n_i^B \left[1 - \frac{q_i V_d}{kT} e^{-\kappa(x-d/2)} \right] \quad (33)$$

Integrálva (most $d/2$ -től ∞ -ig) és a töltésemlegességi feltételt kihasználva kapjuk:

$$\sigma = \epsilon_0\epsilon V_d \kappa = \epsilon_0\epsilon \left(V - \frac{\sigma d}{2\epsilon_0\epsilon} \right) \kappa \quad (34)$$

Rendezve adódik, hogy

$$C = \frac{\sigma}{V} = \frac{\epsilon_0\epsilon\kappa}{1 + \frac{d\kappa}{2}} \quad (35)$$

Vegyük a kapacitás reciprokát és rendezzük:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{\epsilon_0\epsilon\kappa} + \frac{d}{2\epsilon_0\epsilon} \quad (36)$$

Ebből az látszik, hogy a teljes rendszer kapacitása előáll, mint két sorbakötött kondenzátor kapacitása. Az első tagot nevezzük a diffúzréteg kapacitásának és látható, hogy megegyezik a GC elmélet által a Stern-réteg nélkül adottal. A másik tag a Stern-réteg kapacitása. Szokásos eljárás az elektrokémiában, hogy ennek a Stern-rétegnek a dielektromos állandóját lecsökkentik, miáltal a kísérletekkel összhangban álló kapacitásértékeket tudnak számolni. A spúrás klasszikus esete, a kísérleti eredmények kiértékelésében mindenesetre még ma is ezt az eljárást használják az elektrokémikusok.

8. Eredmények

Vegyünk egy 1:1 elektrolitot ($q_1 = e$ és $q_2 = -e$), az ionok átmérője $d = 3 \text{ \AA} = 3 \times 10^{-10} \text{ m}$, a koncentráció $c = 1\text{M} = 1 \text{ mol/dm}^3$, a hőmérséklet $T = 295.15 \text{ K}$, a dielektromos állandó $\epsilon = 78.46$.

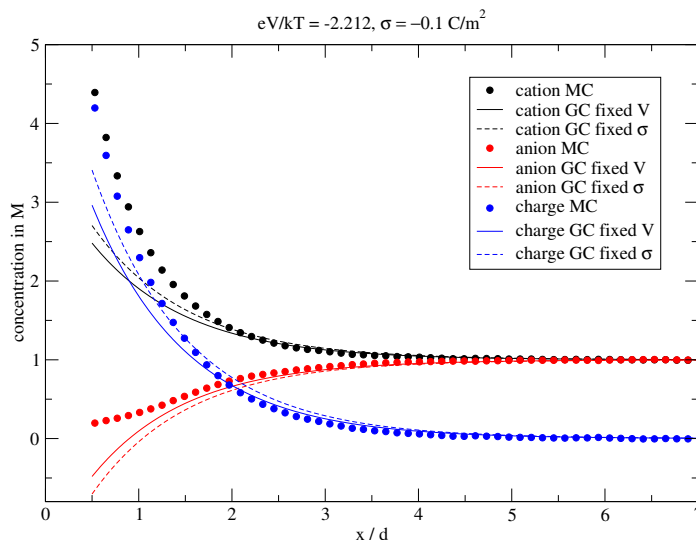
A szimuláció bemeneti paramétere az elektródtöltés, ez legyen $\sigma = -0.1 \text{ C/m}^2$.

Eredményeinket gyakran redukált egységekben adjuk meg. PL. a töltést nem Coulombban, hanem e -ben, ez elemi töltésben mérjük, a hosszúságot méter helyett ionátmérőben (d). A potenciált ekkor megadhatjuk kT/e egységben. Egy elemi töltés energiája a potenciáltérben $e\psi$, ez energia dimenziójú mennyiség. Dimenzió nélküli mennyiséget kapunk, ha ezt kT -hez viszonyítjuk.

A felületi töltéssűrűséget (töltés/felület) C/m^2 -ben mérjük, a redukált töltéssűrűséget pedig így kapjuk: $\sigma^* = \sigma d^2/e$. A fenti -0.1 C/m^2 redukált egységben $\sigma^* = -0.05617$

A sűrűség SI mértékegysége db/m^3 , a redukált sűrűség $n^- = nd^3$. Látszik, hogy ez a d^3 térfogatú kockában lévő részecskék száma. Ez akkor lenne egy, ha a részecskék köbös rácsban egymást érintve helyezkednének el. Ennél valójában a redukált sűrűség lehe nagyobb, mert a pakolás lehet ennél szorosabb, még folyadék fázisban is. Ebben az esetben azonban, mivel az oldószermolekulákat nem kezeljük explicite, a sűrűség csak az ionok parciális sűrűsége. Ez egy kis mennyiség (gáz jellegű): $n_i^B = 0.0163$.

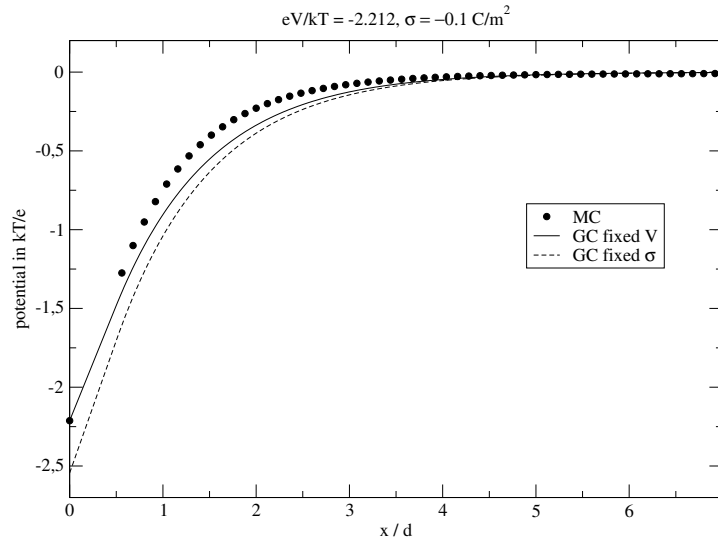
Ezután nézzük az eredményeket. A szimuláció az adott σ -hoz megadja a potenciált, az adott rendszerre ez egzakt eredménynek tekinthető. Ez az érték $eV/kT = -2.212$, ami -0.0568 V -nak felel meg. A GC (annak Stern-féle kiterjesztése) elmélet esetében választhatunk, hogy a szimuláció által adott elektródpotenciált, vagy az elektródtöltést használjuk független változóként. A két esetben különböző eredményeket kapunk. A sűrűségprofilok a következő ábrán láthatók:



Látszik, hogy a GC eredmények a két esetben némileg különbözőek. Rögzített elektródtöltésnél ugyanazt az eredményt kapnánk, ha a MC és a GC töltésprofilokat integrálnánk, tudniillik az elektródtöltést (lásd 24. egyenlet). Szembetűnő, hogy a GC anionprofilok negatívvá válnak. Ez nyilván-

valóan fizikailag értelmetlen eredmény, a linearizálás eredménye. A PB egyenlet a töltéssűrűséggel dolgozik, az erre kapott görbék nem rosszak, a kation- és anionprofilokra külön-külön a linearizált Boltzmann-eloszlás nem dolgozik túl jól.

A potenciálprofilok (amik a sűrűségprofilból kétszeres integrálással állnak elő) viszont nem rosszak, ahogy a következő ábra mutatja:



Az rögtön látszik, hogy rögzített elektródpotenciálnál az MC és GC potenciálok értékei $x = 0$ -ben megegyeznek, ahogy ezt előírtuk. Rögzített elektródtöltésnél az egyezés kevésbé jó.

Ha ugyanezeket a számításokat végigcsinánánk kisebb koncentrációra (mondjuk, 0.1 M-ra), jobb egyezést tapasztalnánk a GC elmélet és a szimulációk között. Mindezekről bővebben lehet olvasni a következő cikkben: Boda D, Fawcett WR, Henderson D, Sokolowski S: *Monte Carlo, density functional theory, and Poisson-Boltzmann theory study of the structure of an electrolyte near an electrode*, JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS, **116** (16): 7170-7176, 2002.