

Assistent: Xiaohan Wu  
Tel.: 056-310-5034  
Email: Xiaohan.wu@psi.ch

### Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt - Doppelschichtkapazität

#### Aufgabe 1: Aufbau der elektrochemischen Doppelschicht

(i) Beschreiben Sie kurz die drei klassischen Ansätze zur Beschreibung der elektrochemischen Doppelschicht.

(ii) Eine Pt-Platte 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 dieser Platte, etwa indem Sie sie gegenüber einer weiteren Pt-Platte, die 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:

(a) Helmholtz-Modell

(b) Gouy-Chapman-Modell

(c) und Stern-Modell.

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

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

(iii) Anstatt der  $1 \text{ M}$  NaCl-Lösung wird nun eine RbCl-Lösung gleicher Konzentration verwendet. Wie verändert sich die Doppelschichtkapazität qualitativ?

Aufgabe 2: Potentialverlauf an Phasengrenze

Beschreiben (Skizze) und erklären Sie den Potentialverlauf durch folgende Phasengrenze

- Metal-Elektrolyt
- Halbleiter-Elektrolyt
- Elektrolyt A – Elektrolyt B

Aufgabe 3: Phasengrenzen - Oberflächenladung

Berechne für die wässrigen Kaliumfluorid Lösungen der Konzentrationen 0.1 M, 0.01 M und 0.001 M jeweils die spezifische Kapazität der Doppelschicht für Potentiale  $\pm 100$  mV vom Nullladungspotential. Der experimentell gemessene Wert für das Nullladungspotential beträgt -0.4 V vs. SHE.

Die maximale Bedeckung der Elektrode beim gegebenen Potential beträgt  $6,5 \cdot 10^{10}$  Ionen per  $\text{cm}^2$  mit der Langmuir Konstante  $\beta = 10'000 \text{ M}^{-1}$ .

---

**Konstanten und Umrechnungsfaktoren**

$$\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ CV}^{-1}\text{m}^{-1} \quad k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

$$e_0 = 1.60 \cdot 10^{-19} \text{ C} \quad N_A = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$$