3.1 Poisson-Boltzmann Theorie der diffusen Doppelschicht

Poissongleichung $\boxed{\Delta \varphi = -\frac{\rho_e}{\varepsilon \varepsilon_0}}$

- ρ_e lokale elektr. Ladungsdichte
- räumliche Verteilung: Boltzmann-Statistik $c_i = c_0 e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}}$
- Arbeit ε_i um ein Ion in Lösung aus ∞ Entfernung auf bestimmten Abstand bringen

Annahmen:

- nur Verrichtung elektrischer Arbeit
- c_0 (Volumenphase) $\gg$ c (Oberfläche)

$\varepsilon^+ = e\varphi$ elektrische Arbeit um Kation an Ort im Potential φ zu bringen

$\varepsilon^- = -e\varphi$ — " — Anion — " —

$$\Rightarrow \quad c^- = c_0 \exp\left[\frac{e\varphi}{k_B T}\right]$$

$$c^+ = c_0 \exp\left[-\frac{e\varphi}{k_B T}\right]$$

- Ladungsdichte: $\rho_e = e(c^+ - c^-) = c_0 e \left(\exp\left[\frac{e\varphi}{k_B T}\right] - \exp\left[\frac{e\varphi}{k_B T}\right]\right)$

einsetzen in Poisson Gleichung:

$$\boxed{\nabla^2 \varphi = \frac{c_0 e}{\varepsilon \varepsilon_0}\left(\exp\left[\frac{e\varphi(x,y,z)}{k_B T}\right] - \exp\left[-\frac{e\varphi(x,y,z)}{k_B T}\right]\right)}$$

Poisson-Boltzmann Gleichung

- analytisch lösbar für plane Oberflächen mit ∞ Ausdehnung

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}\varphi = \frac{c_0 e}{\varepsilon \varepsilon_0}\left(\exp\left[\frac{e\varphi(x)}{k_B T}\right] - \exp\left[-\frac{e\varphi(x)}{k_B T}\right]\right)$$

Spezialfall $e|\varphi| \ll k_B T$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}\varphi = \frac{c_0 e}{\varepsilon \varepsilon_0}\left(1 + \frac{e\varphi(x)}{k_B T} - 1 + \frac{e\varphi(x)}{k_B T} + \mathcal{O}\left(\left(\frac{e\varphi}{k_B T}\right)^2\right)\right) = \frac{2 c_0 e^2}{\varepsilon \varepsilon_0 k_B T}\varphi(x)$$

$$\Rightarrow \varphi(x) = \varphi_0 e^{-\kappa x} \quad \text{mit } \kappa = \sqrt{\frac{2 c_0 e^2}{\varepsilon \varepsilon_0 k_B T}} = \frac{1}{\lambda_D}$$

- Debye-Länge λ_D (typisch ~ 100 nm)
- monovalentes Salz: $\lambda_D = \frac{3{,}04\ \text{Å}}{\sqrt{c_0}}$ $\qquad c_0 \left[\frac{\text{mol}}{\ell}\right]$

$\Rightarrow \lambda_D = 0{,}96$ nm

$\Rightarrow$ Grenzwert : $2 \cdot 10^{-7} \frac{mol}{l} \Rightarrow \lambda_D = 680\ nm$

Allgemein $\boxed{\kappa = \sqrt{\frac{e^2}{\varepsilon \varepsilon_0 k_B T} \sum_i c_{i0} z_i^2} = \frac{1}{\lambda_D}}$ **Debye Länge**

λ_D sinkt $\Rightarrow$ c_{Salz} steigt : effektivere Abstimmung der Oberflächenladung

3.1.1 Grahame-Gleichung

Verknüpft Oberflächenladungsdichte σ mit Potential φ_0 auf der Grundlage der Young-Laplace-Theorie

- Gesamtladung in Doppelschicht: $\sigma = -\int_0^\infty \rho_e \, dx$

  1D Poisson-Gleichung und $\frac{\partial \varphi}{\partial x}\Big|_{z \to \infty} = 0$

  $\Rightarrow \sigma = \varepsilon \varepsilon_0 \int_0^\infty \frac{\partial^2}{\partial x^2} \varphi \, dx$

  $= -\varepsilon \varepsilon_0 \frac{\partial \varphi}{\partial x}$

  mit $\frac{\partial y}{\partial x} = -2 \kappa \sinh\left(\frac{y}{2}\right)$ & $\frac{\partial y}{\partial x} = \frac{d\left(\frac{e\varphi}{k_B T}\right)}{dx} = \frac{e}{k_B T} \frac{d\varphi}{dx}$

$$\boxed{\sigma = \sqrt{8 c_0 \varepsilon \varepsilon_0 k_B T} \sinh\left(\frac{e \varphi_0}{2 k_B T}\right)}$$ **Grahame Gleichung**

- für kleine Potentiale $\sinh(x) \approx x + \frac{x^3}{3!} + \ldots$

  $\Rightarrow \sigma \approx \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \varphi_0}{\lambda_D}$

3.1.2 Kapazität einer diffusiven Doppelschicht

$$C_{GC} = \frac{d\sigma}{d\varphi_0} = \sqrt{\frac{2 e^2 c_0 \varepsilon \varepsilon_0}{k_B T}} \cosh\left(\frac{e \varphi_0}{2 k_B T}\right) = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\lambda_D} \cosh\left(\frac{e \varphi_0}{2 k_B T}\right)$$

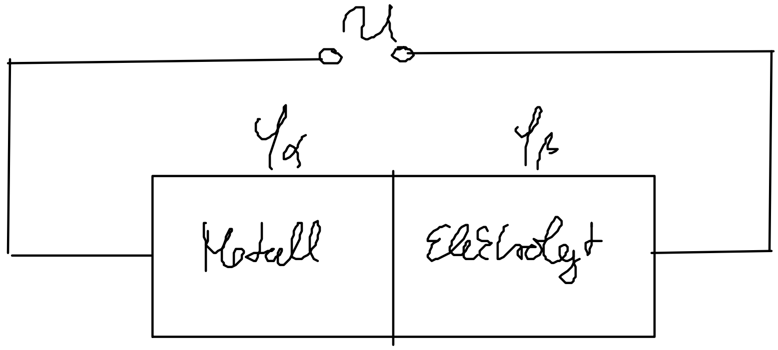
- für kleine Potentiale $\cosh(x) \approx 1 + \frac{x^2}{2!} + \ldots$

  $C_{GC} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\lambda_D}$

  Konzentration c_{Salz} steigt $\Rightarrow$ Speicherfähigkeit steigt

3.2 Effekte an geladenen Oberflächen

Oberflächenladungsdichte σ in Abhängigkeit des Potentials φ einer Metalloberfläche messen:



- Änderung der Grenzflächenspannung σ

$\Rightarrow$ Gibbsche Adsorptionsisotherme

$$d\sigma = -\sum_{i=1}^{n} \Gamma_i \, d\mu_i^* - \Gamma_e \, d\mu_e^*$$

$$d\mu_i^* = d\mu_i + z_i F_A \, d\varphi \qquad \text{Ionen im Elektrolyt}$$

$$d\mu_e^* = d\mu_e - F_A \, d\varphi \qquad \text{Elektronen im Metall}$$

- Faraday Konstante F_A

$$\Rightarrow d\sigma = -\sum_{i=1}^{n} \Gamma_i \, d\mu_i - F_A \sum_{i=1}^{n} \Gamma_i z_i \, d\varphi_\beta - \Gamma_e \, d\mu_e + F_A \Gamma_e \, d\varphi_\alpha$$