Строение заряженных межфазных границ. Понятия, термодинамика, феноменология, методы исследования

Явления на межфазных границах:

- Адсорбция (положительная, отрицательная)
- Пространственное разделение заряда

Общий термодинамический подход

Методы исследования адсорбции

- электрокапиллярные кривые
- измерение дифференциальной емкости
- измерение заряда

Изотермы адсорбции

In situ методы исследования

7.1 – 7.4

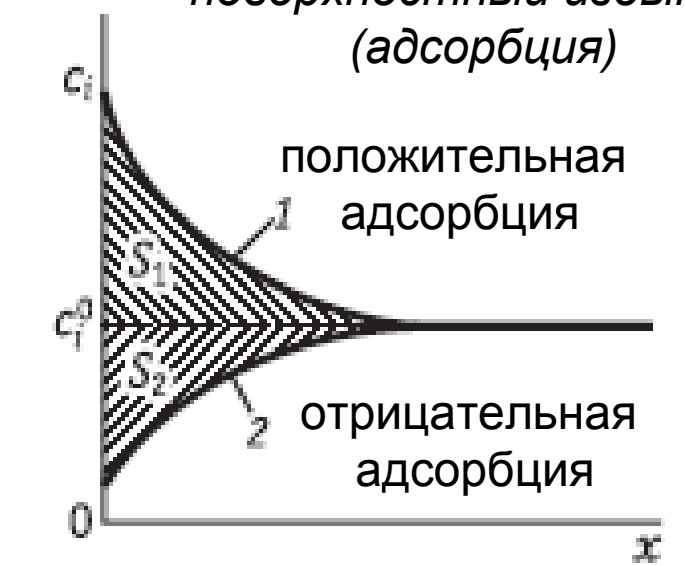
Адсорбция; пространственное разделение заряда; методы исследования заряженных границ

Уравнение Гиббса

$$d\sigma = -\sum_i (\Gamma_i d\mu_i)$$

Обратимая поверхностная работа

поверхностный избыток (адсорбция)



А.Н.Фрумкин, 1927:

потенциал нулевого заряда (q = 0)

$$q = -F\sum_i (z_i \Gamma_i)$$

Емкость двойного электрического слоя

$$C = \frac{dq}{dE}$$

Пограничное натяжение

$$\gamma = \sigma + \frac{d\sigma}{d\ln s}$$

7.3 – 7.5

Электрокапиллярные явления

Уравнение Липпмана

$$d\sigma = -qdE - \sum_i (\Gamma_i d\mu_i)$$

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial E}\right)_{a_i} = -q$$

Эксперимент

Капиллярный электрометр

$$\sigma, E;\ \sigma, a_i$$

$$C, E;\ C, a_i$$

Импеданс

$$\longrightarrow$$

$$q, E;\ q, a_i$$

$$\Gamma_i, E;\ \Gamma_i, a_i$$

$$\uparrow$$

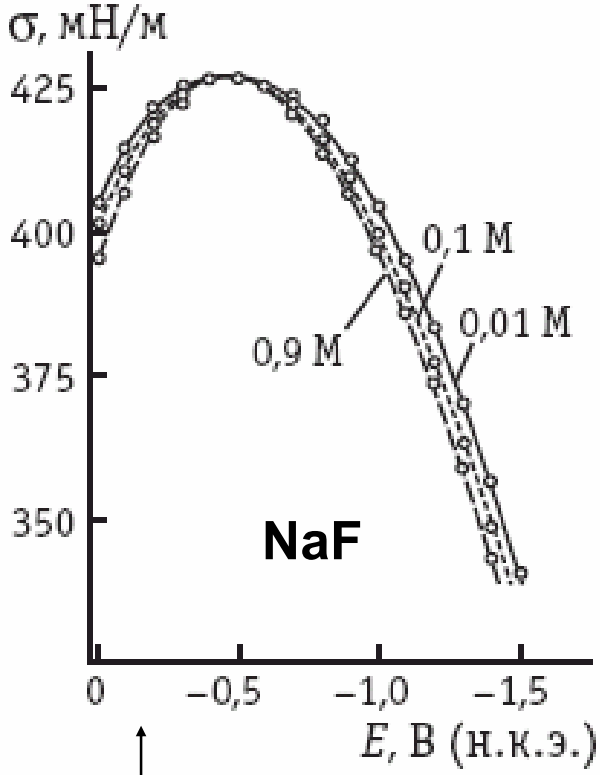
Вольтамперометрия

$$\frac{dU}{dt} = R\frac{dI}{dt} + \frac{I}{C};$$

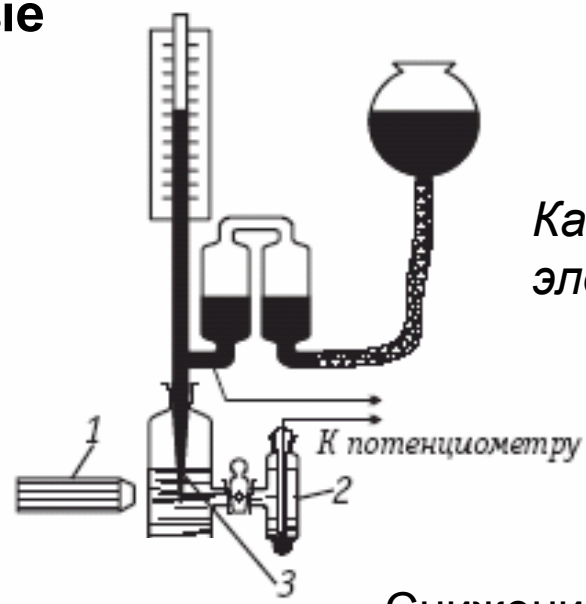
$$\frac{dE}{dt} = \frac{dU}{dt} - R\frac{dI}{dt} = v = const$$

Электрокапиллярные кривые

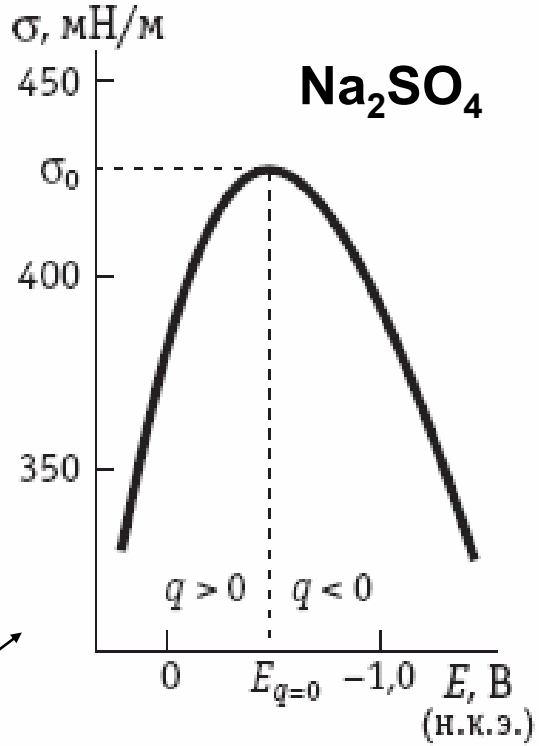
7.3



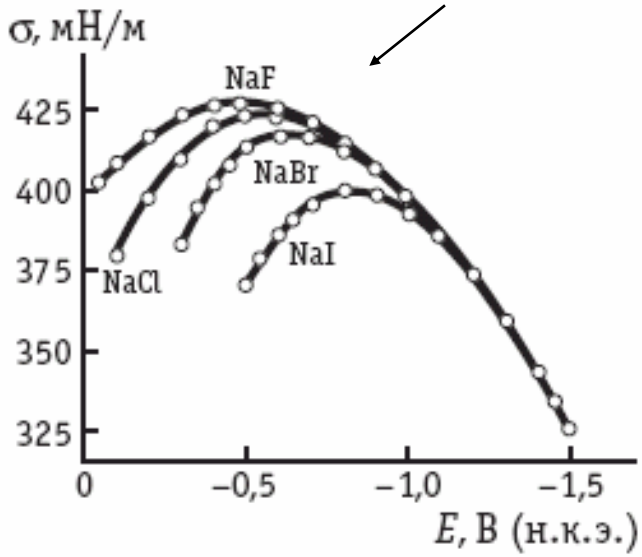
Снижение σ с ростом концентрации раствора (при постоянном E)



Капиллярный электрометр Гуи



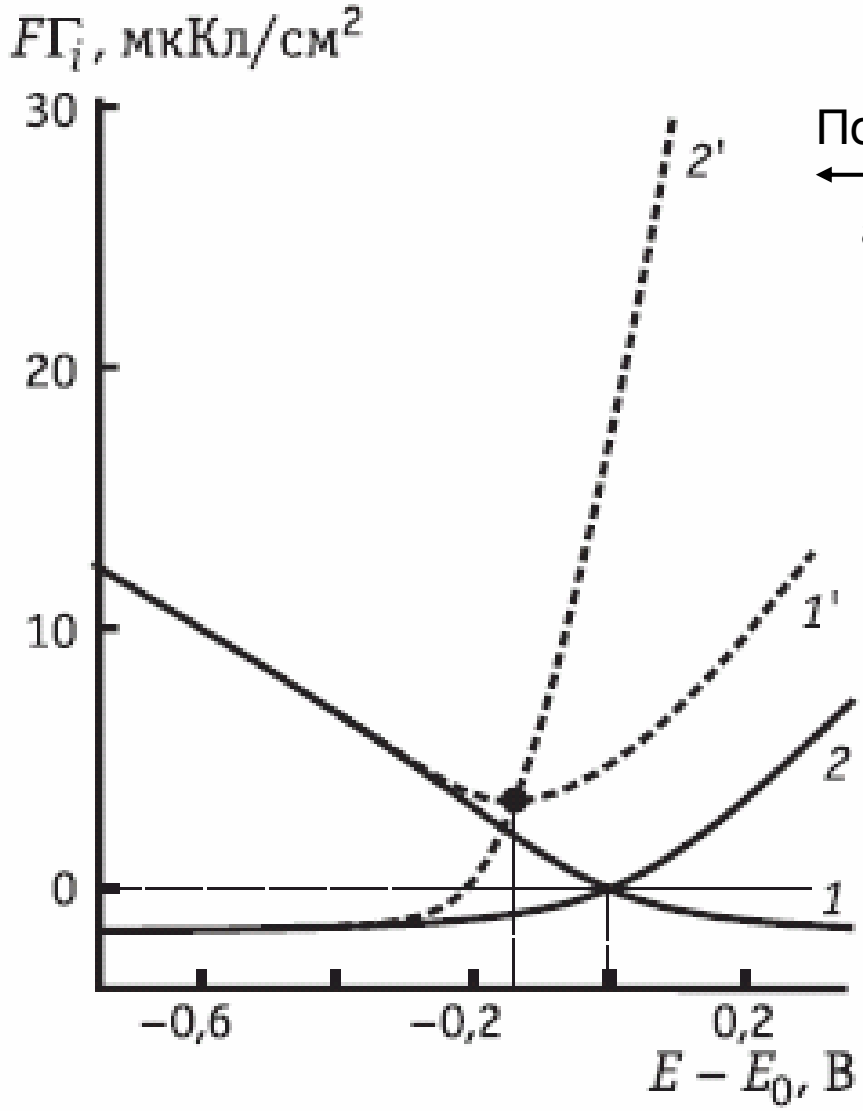
Снижение σ при специфической адсорбции



Асимметрия σ,E-кривых в несимметричном электролите

7.2, 7.3

Поверхностные избытки



Поверхностно-активный электролит (1’, 2’)

адсорбция аниона (кривая 2’)

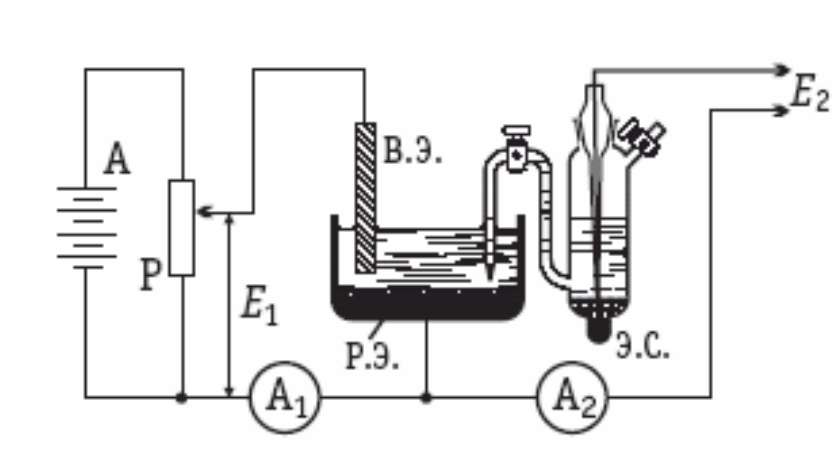
Поверхностно-неактивный электролит

(1, 2)

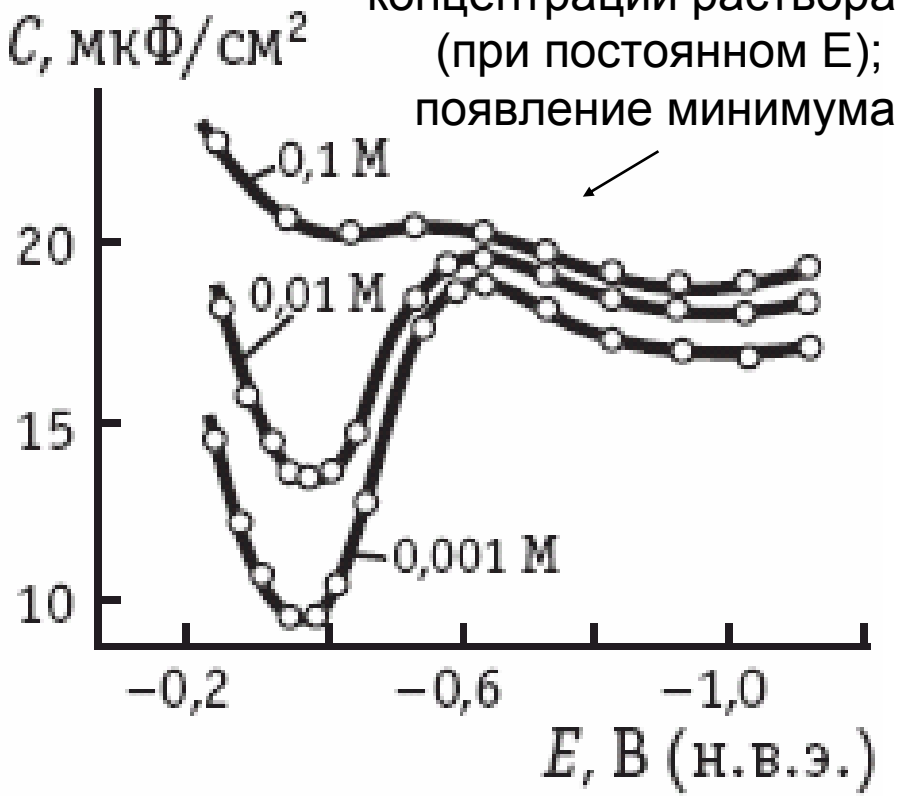
Потенциал относительно потенциала нулевого заряда (приведенная шкала)

7.4

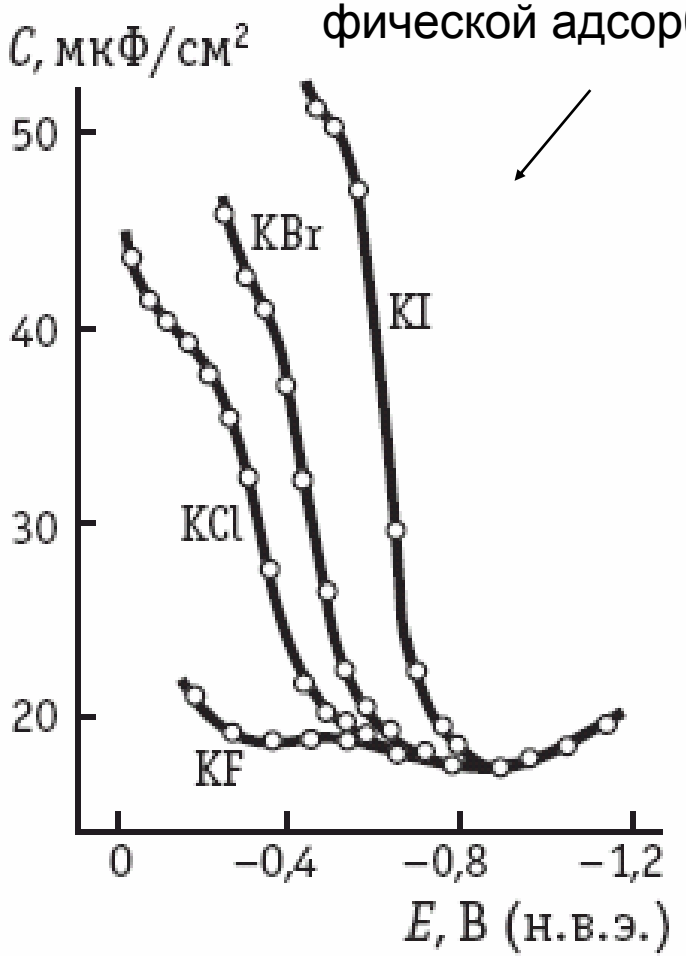
Кривые дифференциальной емкости



Снижение С при снижении концентрации раствора (при постоянном Е); появление минимума



Рост С при специфической адсорбции



7.11 – 7.12

Распределение потенциала в диффузном слое

Уравнение Пуассона-Больцмана

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{F}{\varepsilon_0\varepsilon}\sum_i c_i^{(0)} z_i \exp\left(-\frac{z_i F\varphi(x)}{RT}\right)$$

Ж.Гуи, 1910,
Д.Чапмен, 1913:
Точное решение для случая изменения поля <u>только вдоль нормали</u> к поверхности

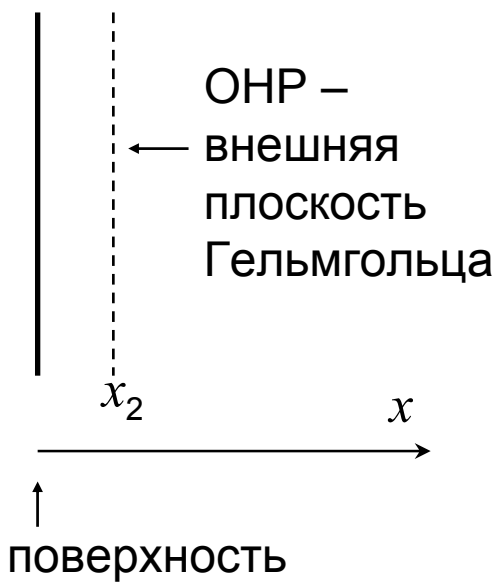
1,1-электролит

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{2Fc}{\varepsilon_0\varepsilon}\,\mathrm{sh}\left(\frac{F\varphi}{RT}\right)$$

Уравнение Пуассона

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon_0\varepsilon}$$

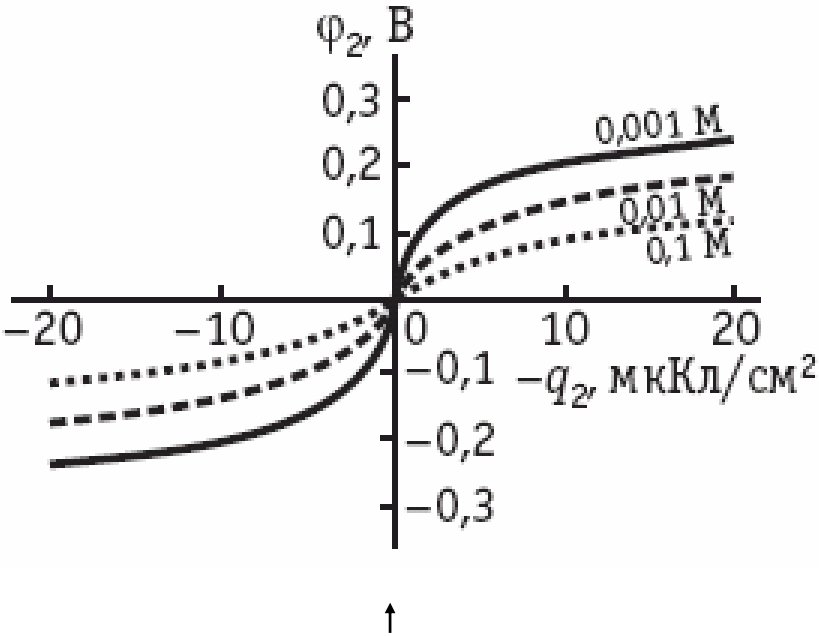
$$q = \int_{x_2}^{\infty} \rho\, dx \longrightarrow \boxed{q = -2\sqrt{2RT\varepsilon_0\varepsilon}\sqrt{c}\;\mathrm{sh}\left(\frac{F\varphi_2}{2RT}\right)}$$



$$\boxed{\varphi \approx \varphi_2 \exp(-\kappa x)}$$

κ^{-1} - обратная дебаевская длина (радиус ионной атмосферы)

Разности потенциалов нулевого заряда металлов



↑

Потенциал нулевого заряда

- потенциал на ОНР при постоянном заряде поверхности растет при снижении концентрации электролита

-спад потенциала при удалении от ОНР тем круче, чем выше концентрация электролита

Металлы	$\Delta E_{q=0}$, В
Hg–Tl	0,52
Hg–Sn	0,23
Hg–Bi	0,19
Hg–Sb	−0,04
Hg–In	0,46
Hg–Pb	0,41
Hg–Cd	0,56
Hg–Ga	0,50

7.11 – 7.14

Модельные представления о строении заряженной межфазной границы

Г.Гельмгольц, 1853 $C = \varepsilon\varepsilon_0 / d$

Теория диффузного слоя Гуи-Чапмена

О. Штерн, 1924

Учет собственного размера ионов

Грэм

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{плотн}} + \frac{1}{C_{дифф}}$$

предполагается не зависящей от состава раствора

$$C_{дифф} = \frac{F}{2RT}\sqrt{4A^2c + q^2}$$

Изотерма Фрумкина

$$\Gamma = \Gamma_{\max}\theta$$

аттракционная постоянная

$$\beta(E)c = \frac{\theta}{1-\theta}\exp(-2a\theta)$$

Совершенно поляризуемые электроды. Физические методы исследования

Адсорбция с переносом заряда, адатомы

Соадсорбция ионов и атомов

Потенциалы нулевого полного и свободного заряда

Необратимая адсорбция

In situ физические методы исследования адсорбции

- оптические
- рентгеноспектроскопические
- дифракционные
- зондовые
- кварцевое микровзвешивание

Дифференциальная электрохимическая масс-спектрометрия

Ex situ методы - вакуумно-электрохимические системы

Моделирование заряженных межфазных границ

7.5, 7.6

Совершенно поляризуемые электроды

Образование адатомов (адсорбция с переносом заряда):

$$H_3O^+ + e(Pt) = Pt_H_{ad} + H_2O$$

$$\Delta Q = \Delta q \pm F \Delta A_i$$

полный заряд — свободный заряд

$$dE = \frac{d\mu_{H^+}}{F} - \frac{d\mu_H}{F}$$

$$d\sigma = -\Gamma_H d\mu_H - \Gamma_{H^+} d\mu_{H^+} - \sum_{i \neq H, H^+} \Gamma_i d\mu_i$$

Эксперимент:

Вольтамперометрия $\Delta Q = const \bullet v$

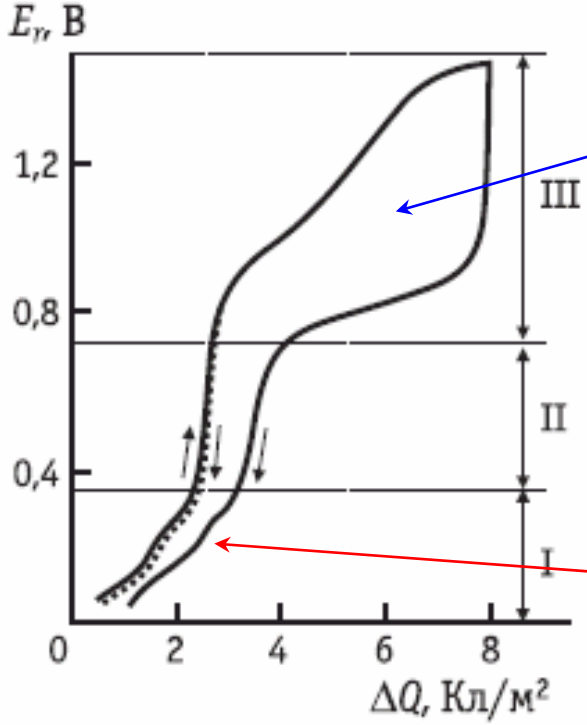
Хронопотенциометрия (кривые заряжения) $\Delta Q = I \bullet t$

$\longrightarrow A_i(E)$

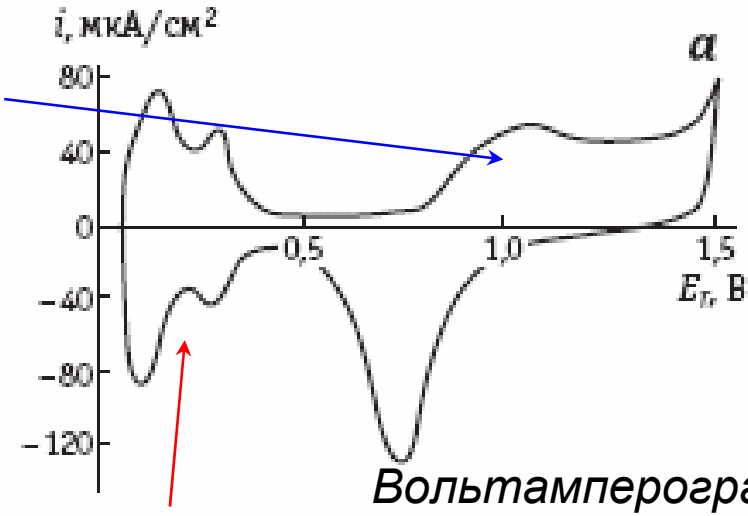
Поправка на заряжение ионного двойного слоя

Кривая заряжения

Платиновый электрод



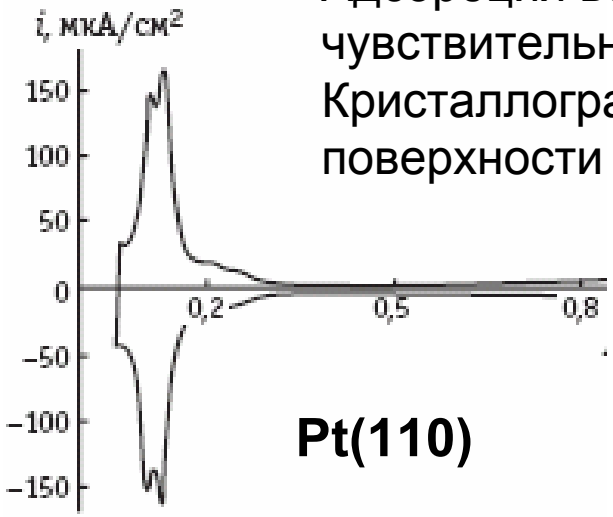
Адсорбция кислорода



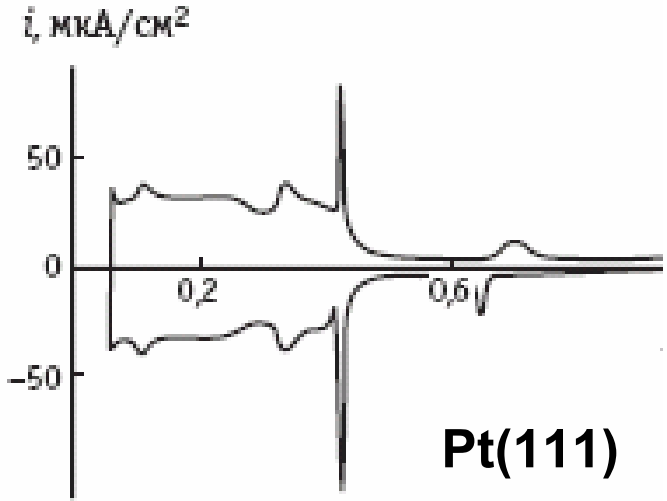
Адсорбция водорода

Вольтамперограмма (заряд ΔQ можно рассчитать по площади под кривой)

Адсорбция водорода чувствительна к Кристаллографии поверхности



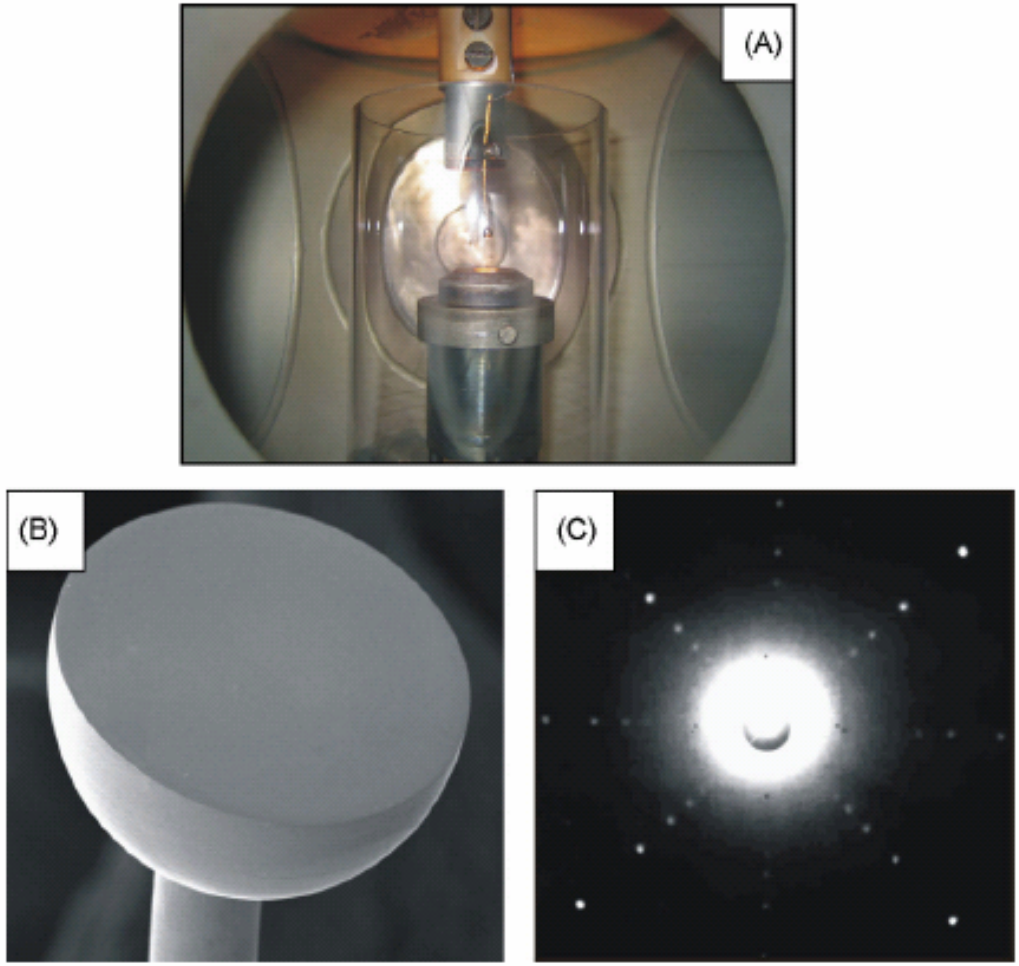
Pt(110)



Pt(111)

Монокристаллические электроды

Получение: метод J. Clavilier



7.2

Адсорбционный метод изучения заряженных межфазных границ (определение изменения поверхностной концентрации)

Оценки:

- заряд *идеально поляризуемого* электрода в реальных системах может достигать 30 мкКл/см^2;
- полный заряд *совершенно поляризуемого* электрода может изменяться 200-400 мкКл/см^2

↓

Изменение состава раствора в результате формирования адсорбционного слоя на 1 см^2 истинной поверхности не превышает 1 наномоля

↓

Прямое определение адсорбции возможно на электродах с развитой поверхностью из малого объема раствора

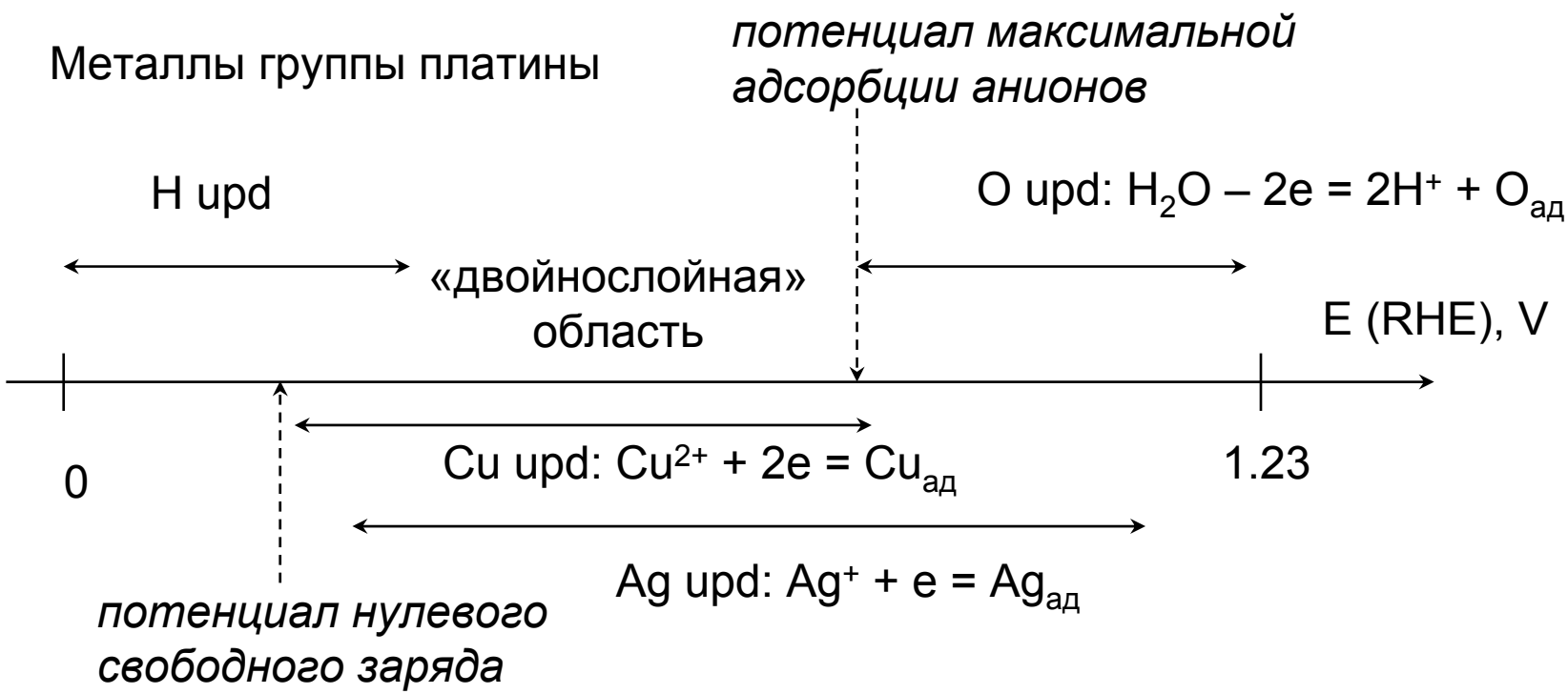
↗ титрование

↑ спектрофотометрия

↖ электропроводность

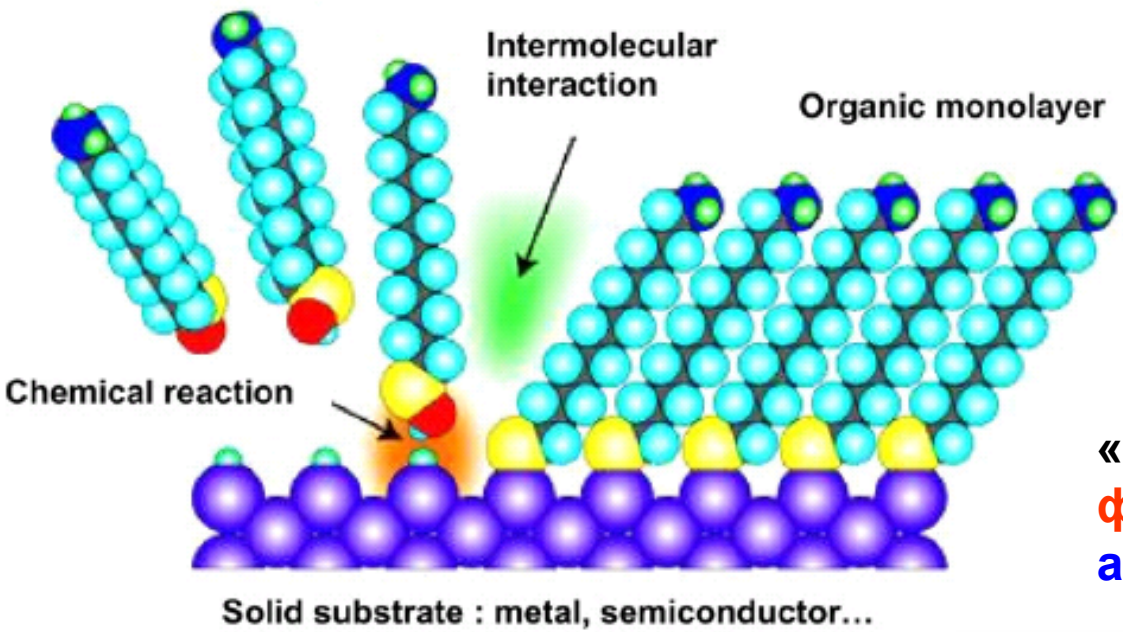
Совершенно поляризуемые электроды - соадсорбция

Underpotential deposition (upd) – образование адатомов при потенциалах положительнее равновесного



RHE – reversible hydrogen electrode
(обратимый водородный электрод в том же растворе)

SAM - самоорганизованные (self-arranged) монослои молекул с концевыми SH-группами (thiol terminated) – необратимая адсорбция

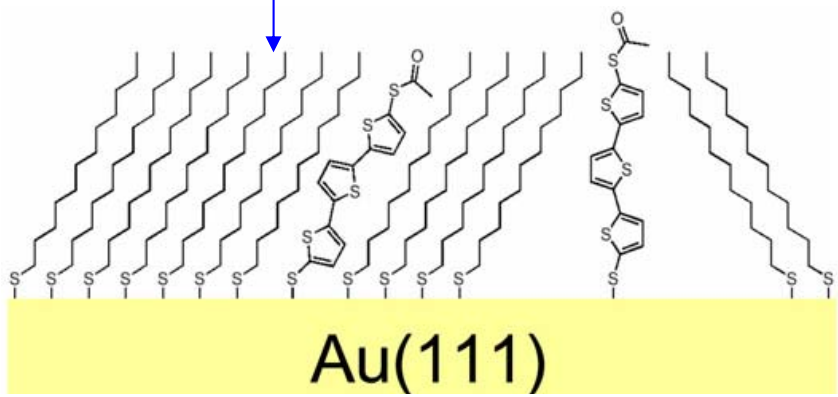


Самопроизвольное осаждение:

- из спиртовых растворов

- из газовой фазы

«Разбавление» функциональных молекул алкантиолами



Удаление тиолов с поверхности:

восстановительное

$$AuSR + 1\ e^- \rightarrow Au\ (0) + RS^-$$

окислительное

$$AuSR + 2H_2O \rightarrow Au\ (0) + RSO^-{}_2 + 3e^- + 4H^+$$

7.7

In situ оптические методы

Furier-transformed infrared spectroscopy (FTIRS) – ИК-спектро-скопия с Фурье-пре-образованием

Нелинейно-оптические методы:
- *second harmonic generation* (SHG) – генерация второй гармоники;
- *surface enhanced Raman scattering* (SERS) – усиленное поверхностью комбинационное рассеяние

Electromodulation infrared spectroscopy (EMIRS) – с модуляцией Потенциала

Модуляционная спектроскопия отражения (электроотражение)

Эллипсометрия

Subtraction normalized infrared spectroscopy (SNIFTIRS) – с нормали-зацией вычитанием

Интерферометрия

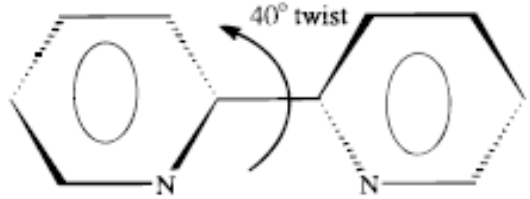
Фотоэлектронная эмиссия

ИК
200 – 4000 см$^{-1}$

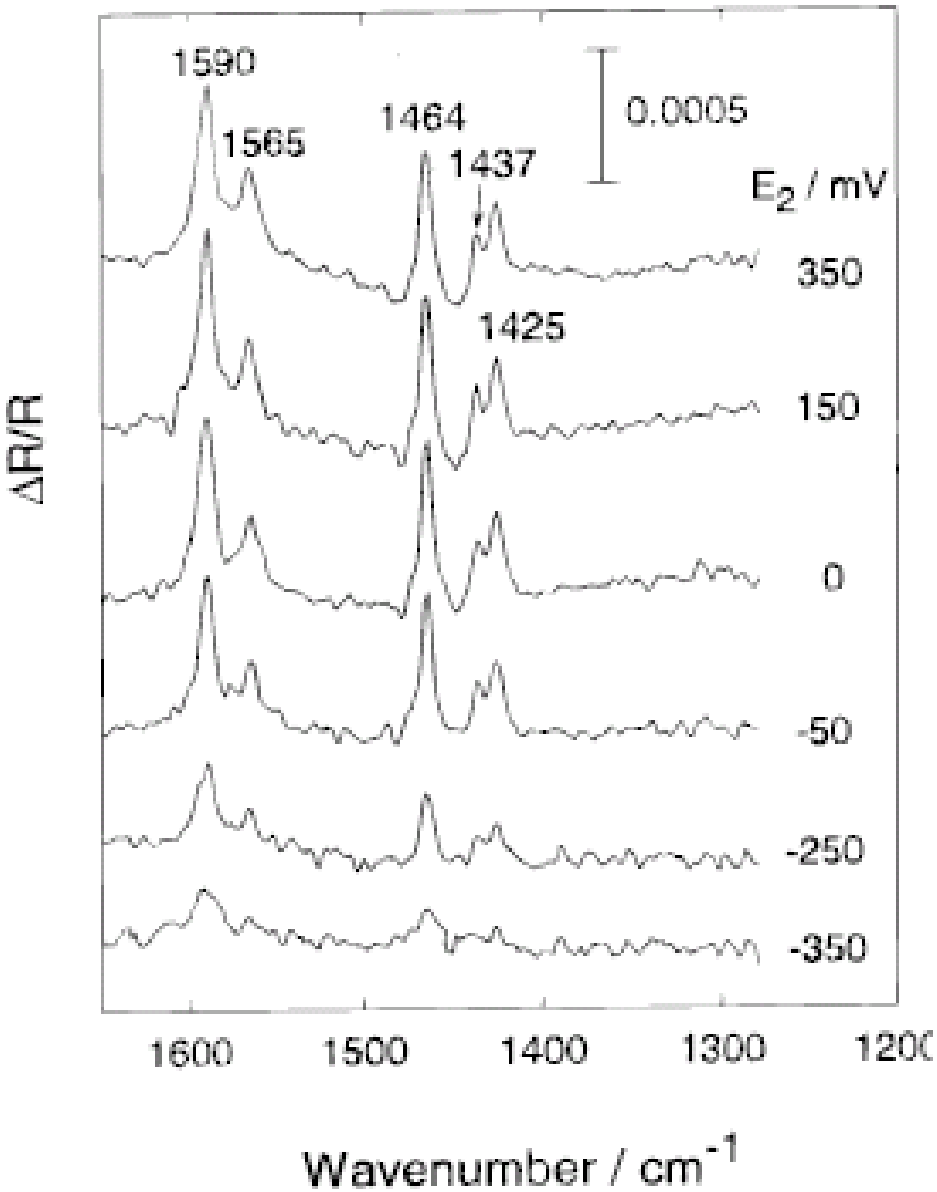
Видимая область
350 – 800 нм

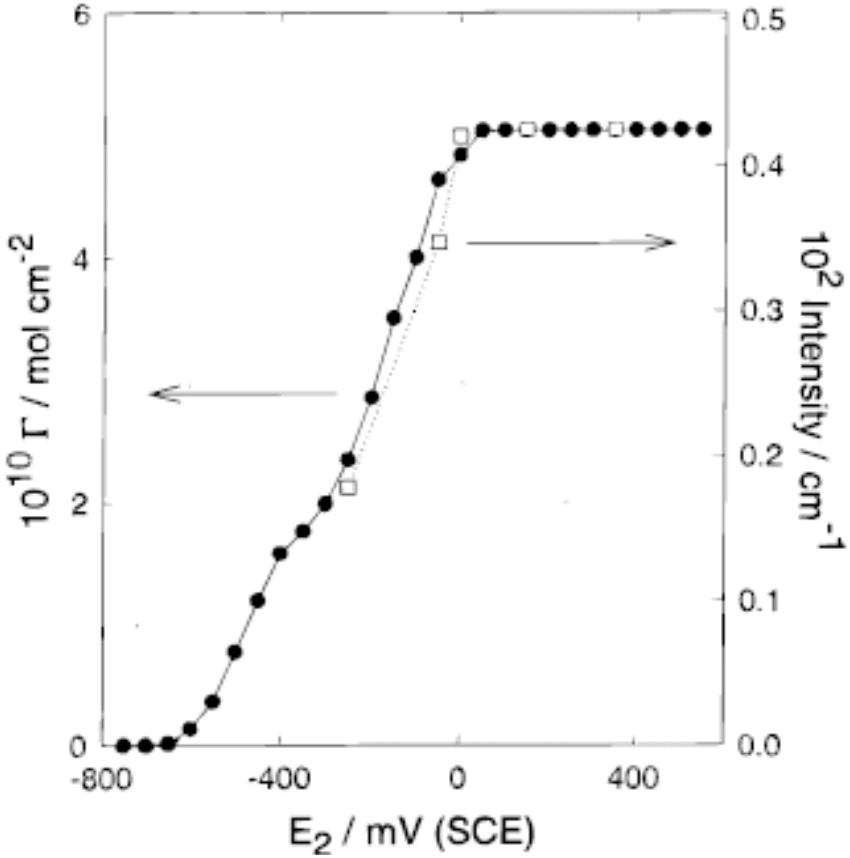
УФ

Пример: SNIFTIRS



(адсорбция на золоте)





7.8, 7.9

Другие in situ методы

Зондовые методы

STM – scanning tunneling microscopy (сканирующая туннельная микроскопия)

AFM – atomic force microscopy (атомно-силовая микроскопия)

Рентгеновская спектроскопия

EXAFS – extended X-ray absorption fine structure (метод расширенной тонкой структуры рентгеновского поглощения)

XANES – X-ray absorption near edge structure (спектроскопия структуры рентгеновского поглощения вблизи порога поглощения)

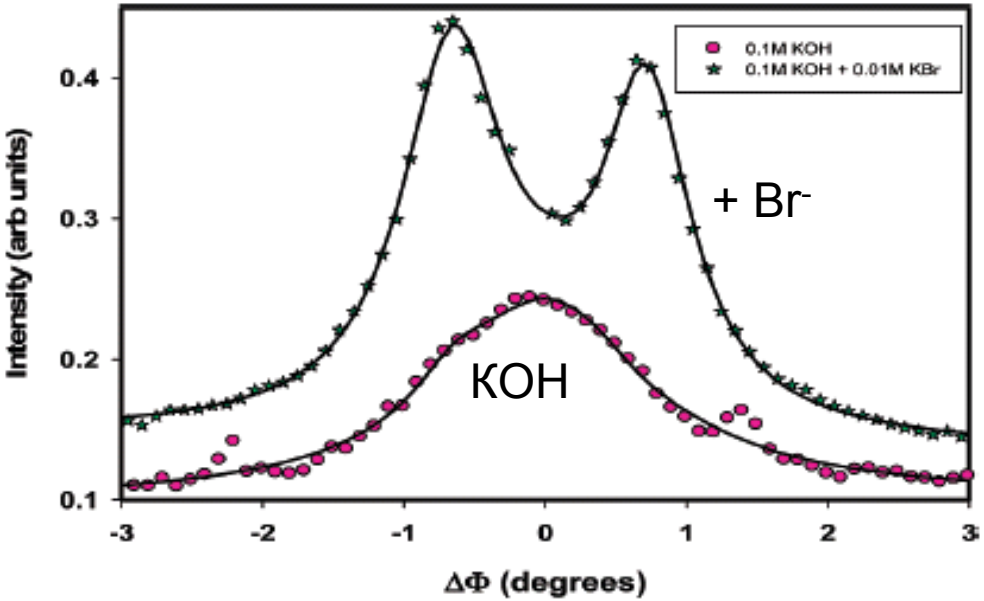
****

XRD, ND – X-ray and neutron diffraction (рентгеновская и нейтронная дифракция)

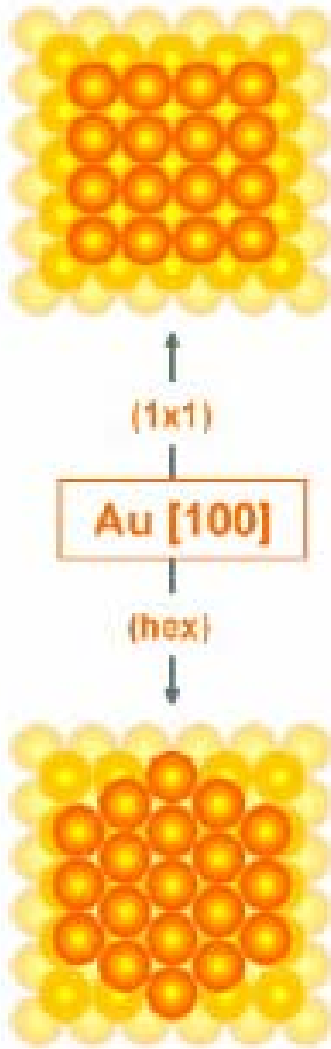
DEMS – differential electrochemical mass-spectroscopy (дифференциальная электрохимическая масс-спектрометрия)

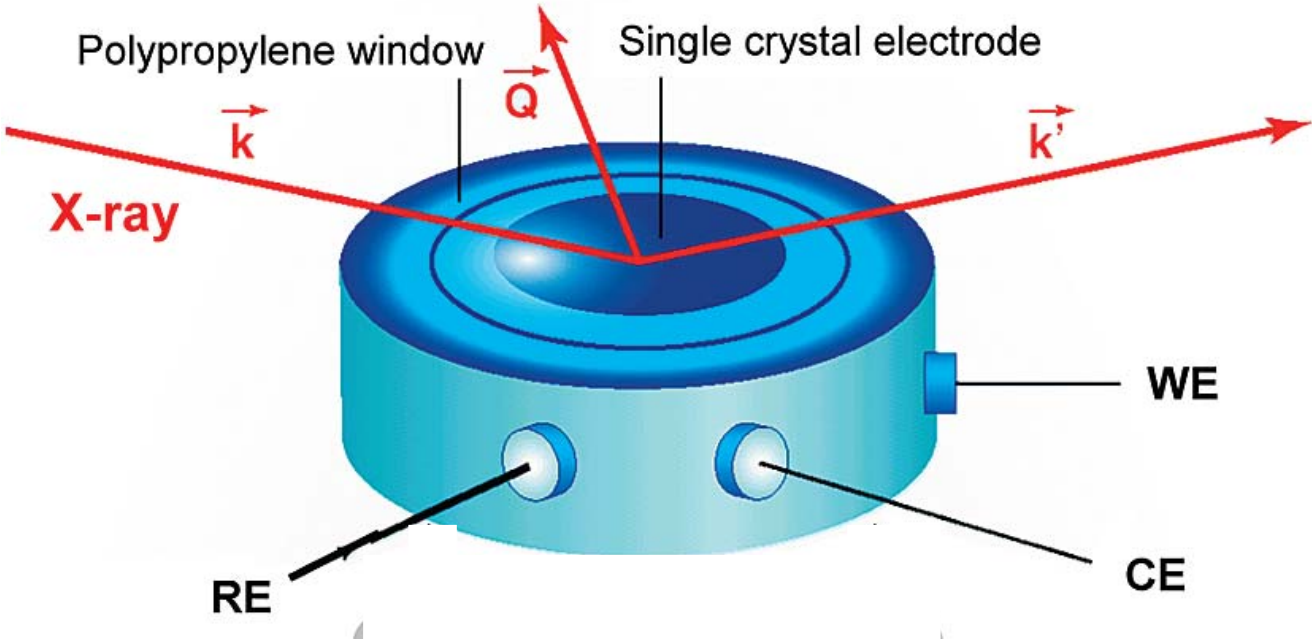
EQCM (EQCN) – electrochemical quartz crystal micro(nano)balance (кварцевое микро- или нановзвешивание)

Пример: SXS



Индуцированная адсорбцией бромида реконструкция Au

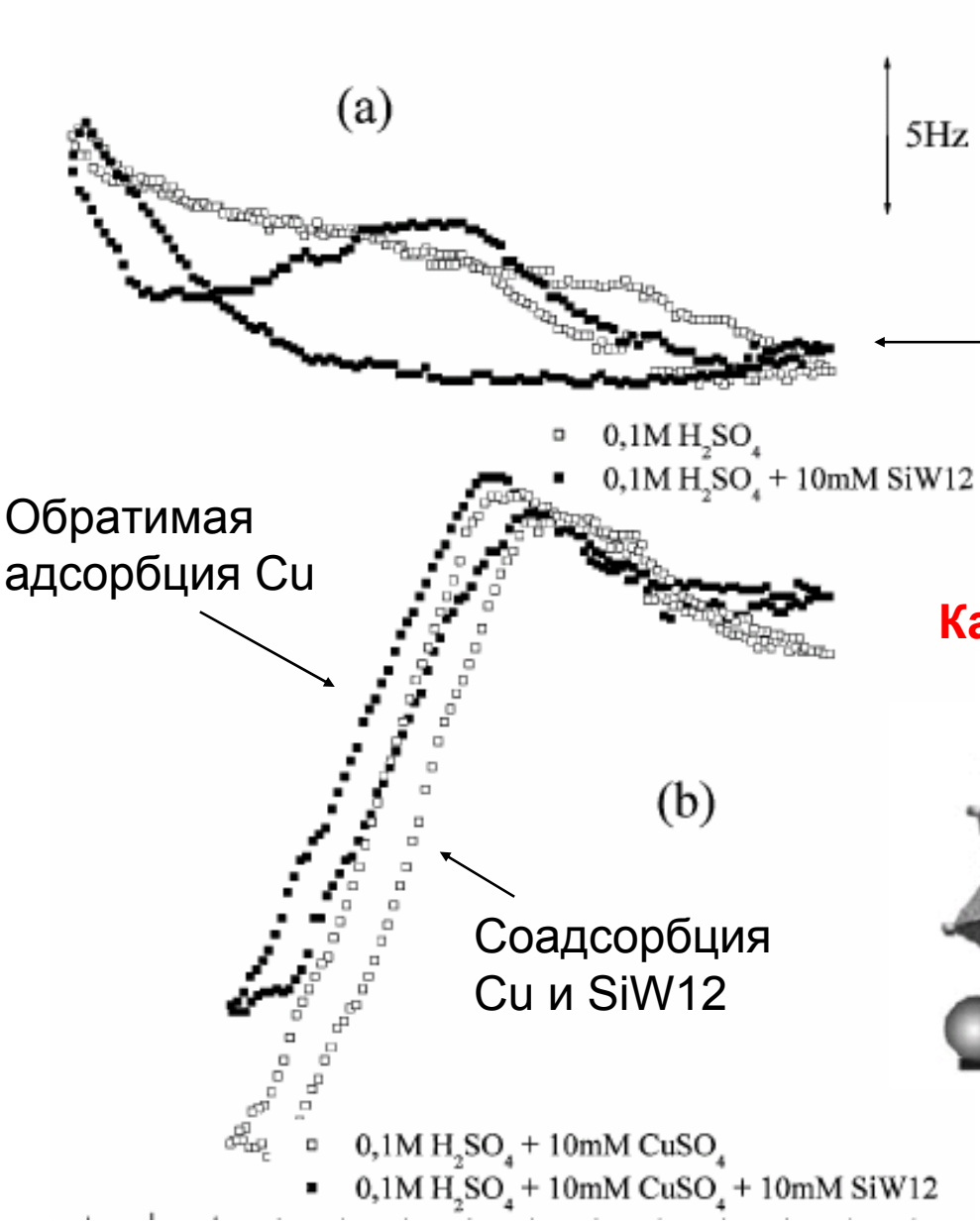




Пример: EQCM, соадсорбция

Приближенное соотношение для изменений резонансной частоты и массы:

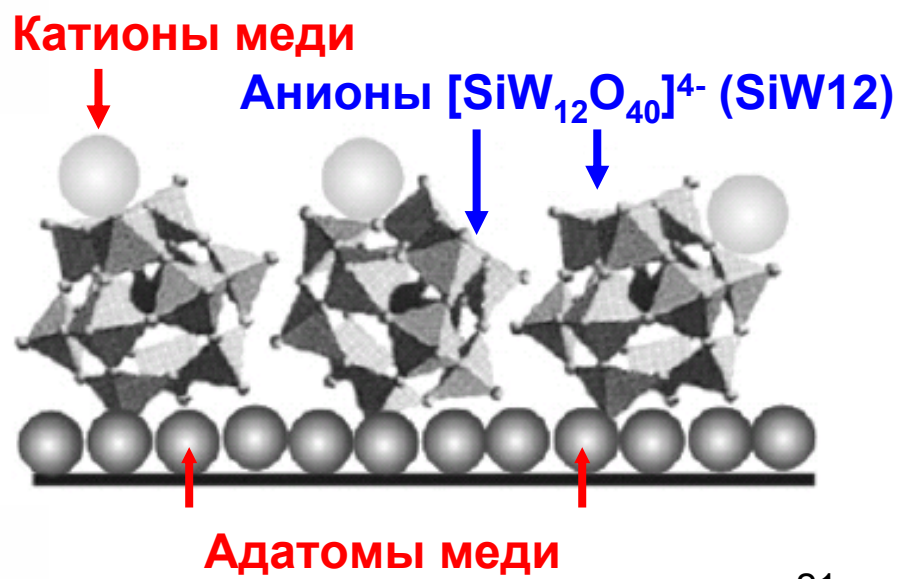
$$\Delta f_0 = -A f_0^2 \Delta m$$



Необратимая адсорбция SiW12

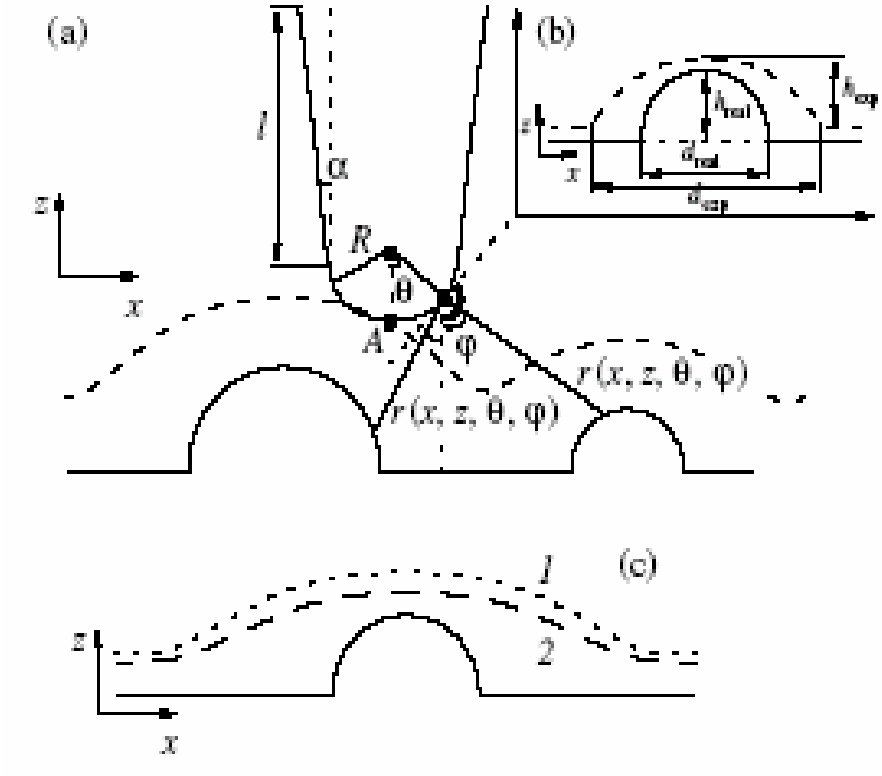
Обратимая адсорбция Cu

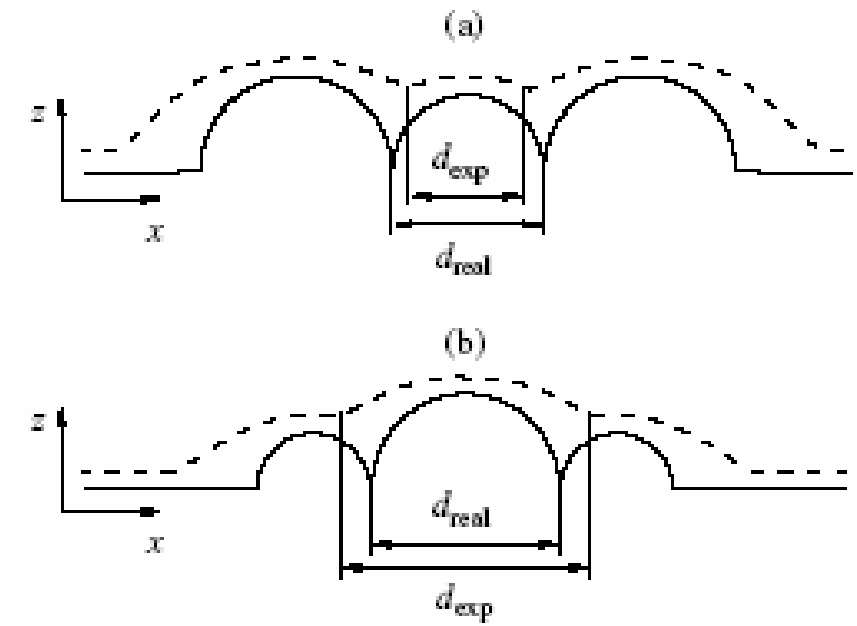
Соадсорбция Cu и SiW12

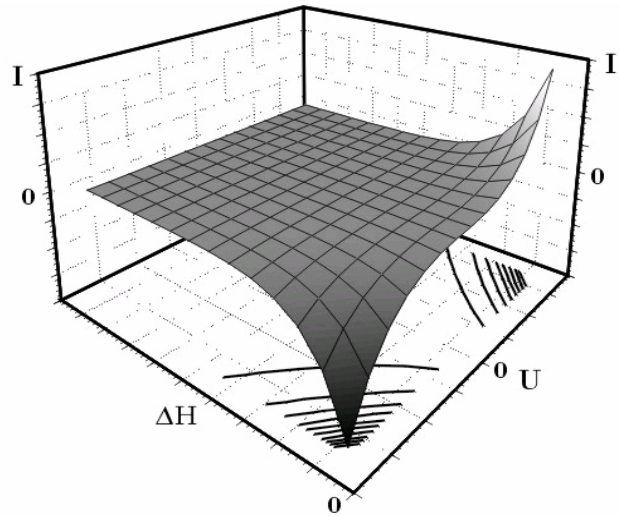


In situ зондовые методы при визуализации молекулярных и наноразмерных объектов: искажения (неидеальность зонда)

7.8



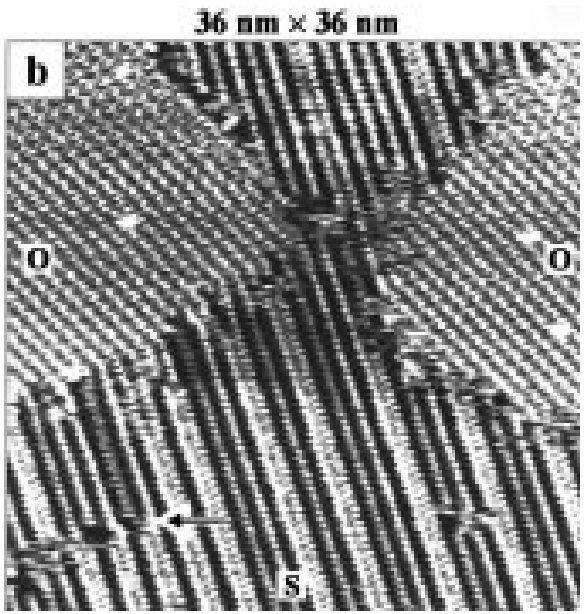


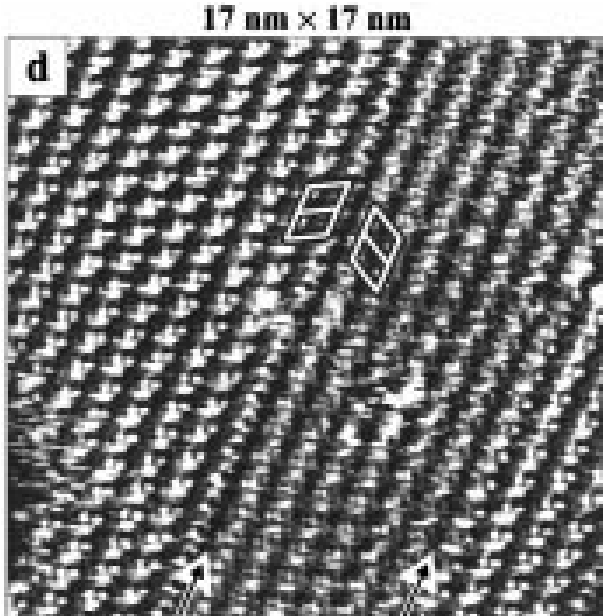


Туннельная спектроскопия:
локальное определение проводимости в туннельном зазоре

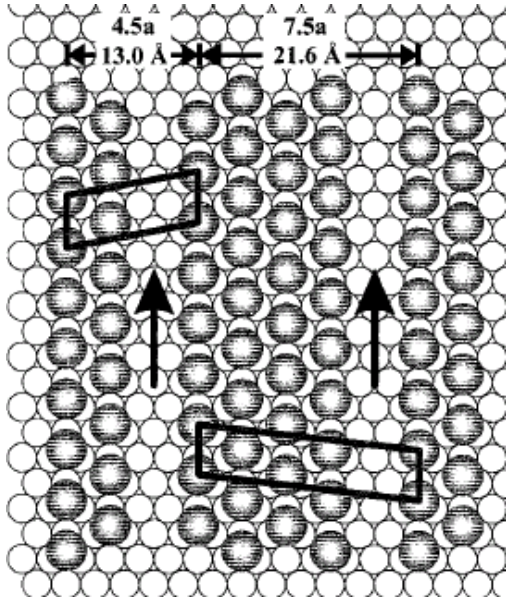
$$I_{\text{тун}} = \text{const} \cdot U_{\text{тун}} \cdot e^{-\text{const}' \sqrt{V_{\text{тун}}}\, H_{\text{тун}}}$$

Этантиол на Au(111)





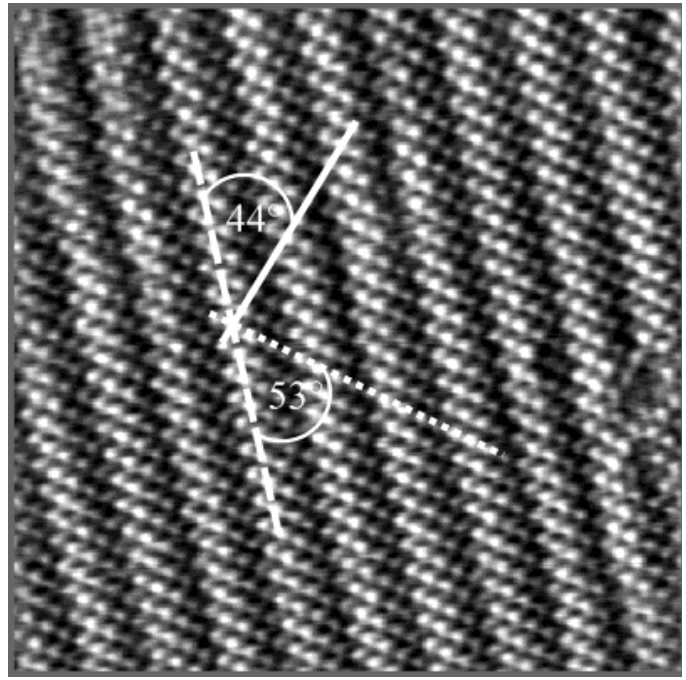
Домены в слоях тиолов:
- ступени на подложке
- разная ориентация
- рассогласованность с размерами атомов подложки



зеркальные домены

Бутантиол на Au(100)

15x15 нм^2

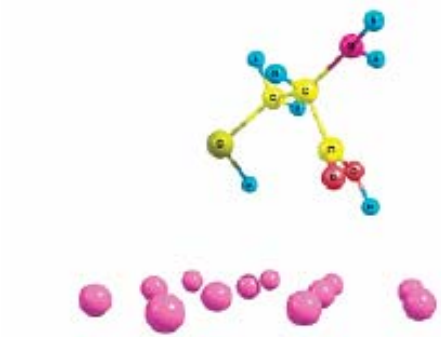


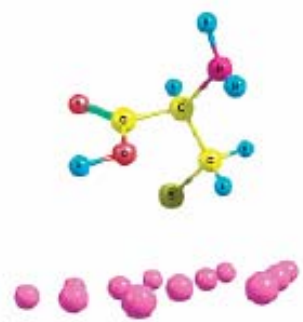
Langmuir 19 (2003) 830

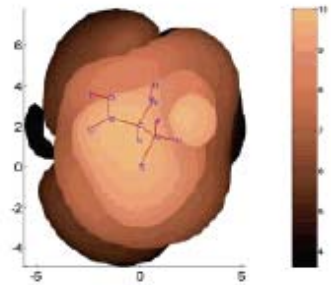
Langmuir 15 (1999) 2435

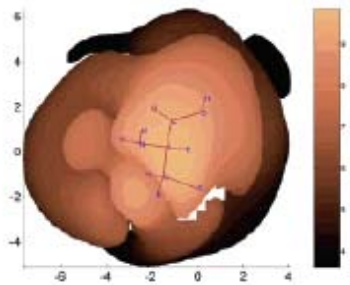
Моделирование in situ STM-изображений

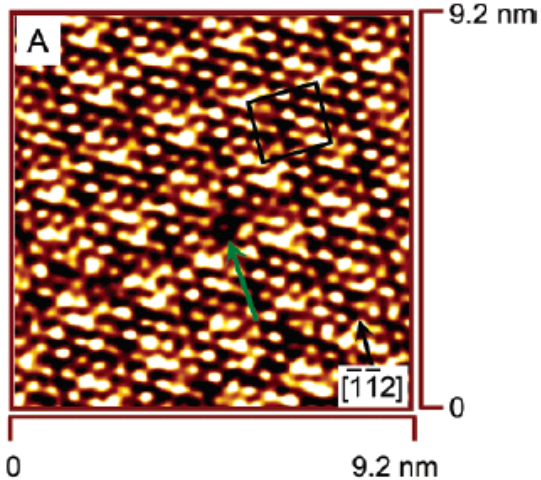
цистеин

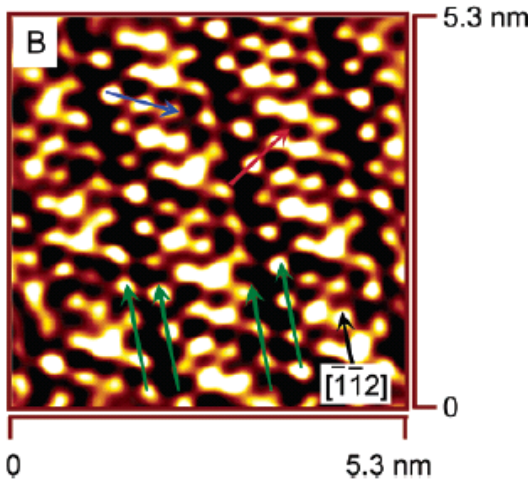


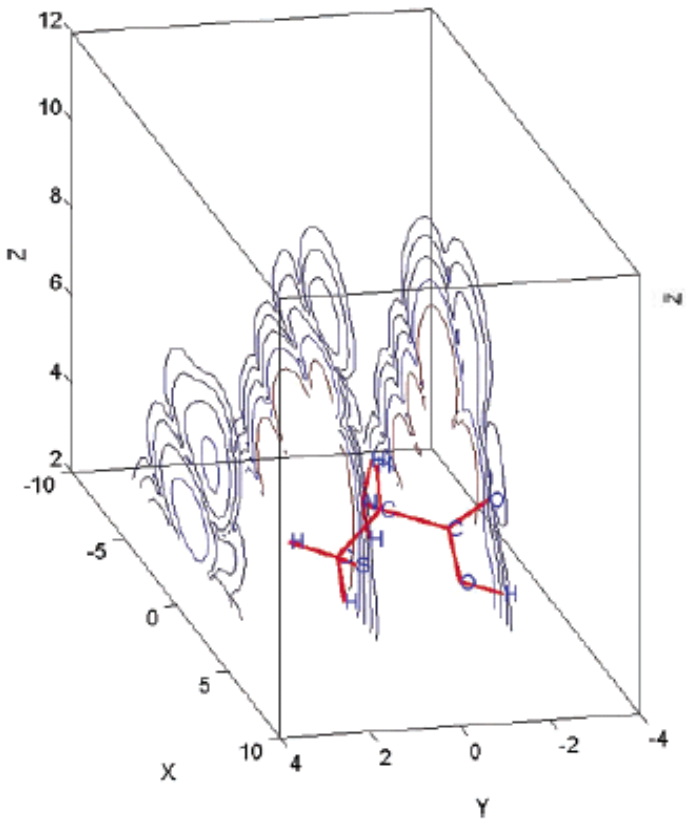


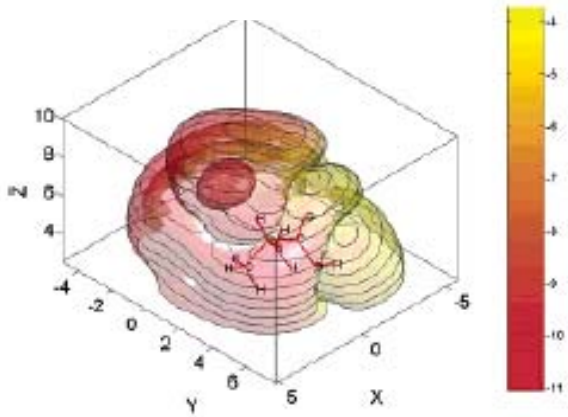








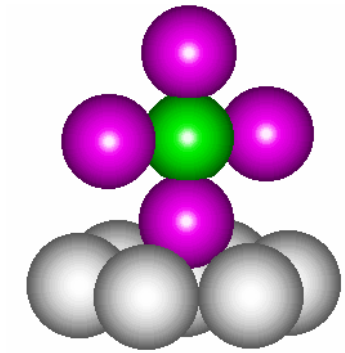




Modern Aspects of Electrochem. V. 36(2003), p.51-130

Ab Initio Quantum-Chemical Calculations in Electrochemistry

Marc T. M. Koper



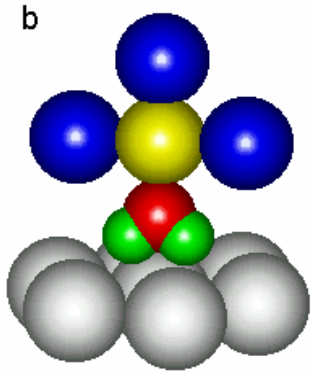
Кластерные модели электрода

Моделирование заряда и потенциала металла

Моделирование хемосорбции на заряженной поверхности

Моделирование адсорбции и диссоциативной адсорбции воды

Ab initio моделирование электродных реакций



Запросы на полный текст: tsir@elch.chem.msu.ru

Задачи

1. Вычислить активность лития в амальгаме, если потенциал электрода LiCl (1 M)/(Li,Hg) при 298 К по хлорсеребряному электроду сравнения в том же растворе равен -2.20 В. Стандартный потенциал амальгамы лития по с.в.э. равен -2.044 В. Средний коэффициент активности раствора LiCl принять равным 0.774.

2. Металлический электрод, растворяющий водород (металлогидридный электрод) в растворе с pH, равным 0, поляризован до потенциала – 0.130 В. Приняв, что металлогидридный электрод работает как обратимый водородный, рассчитать равновесное парциальное давление водорода в этой системе.

3. Рассчитать квазиравновесную разность потенциалов между растворами A (0.1 M HCl) и B (1 мМ HCl), разделенными: (i) макропористой мембраной, (ii) солевым мостиком с насыщенным раствором KCl. Предполагайте, что числа переноса не зависят от концентрации.

4. Идеально поляризуемые электроды из ртути и висмута находятся в водных растворах 0.1 и 0.001 M NaF соответственно, при одном и том же потенциале -0.9 В по нас.к.э. Используя сведения из разделов 7.10 и 7.12 учебника, найти потенциалы внешней плоскости Гельмгольца в этих системах. Продолжение следует (в задаче по кинетике).