

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

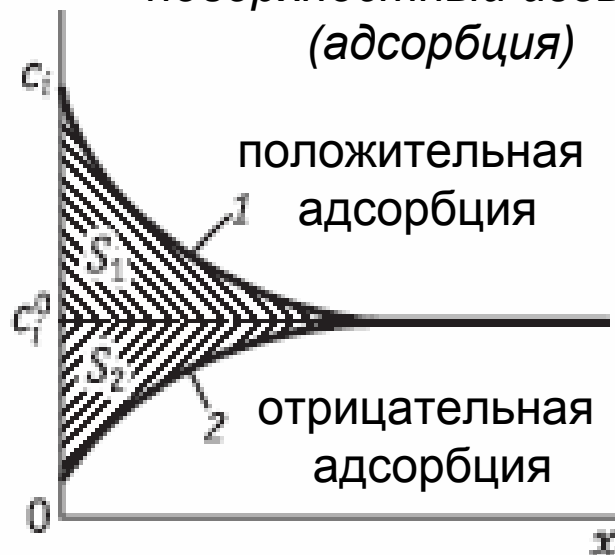
7.1 – 7.4 Адсорбция; пространственное разделение заряда; методы исследования заряженных границ

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

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

Электрокапиллярные явления

Уравнение Липпмана

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

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

Эксперимент

Капиллярный электрометр

$\sigma, E; \sigma, a_i$ $C, E; C, a_i$	$\longrightarrow$	$q, E; q, a_i$ $\Gamma_i, E; \Gamma_i, a_i$
--	-------------------	--

Импеданс

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

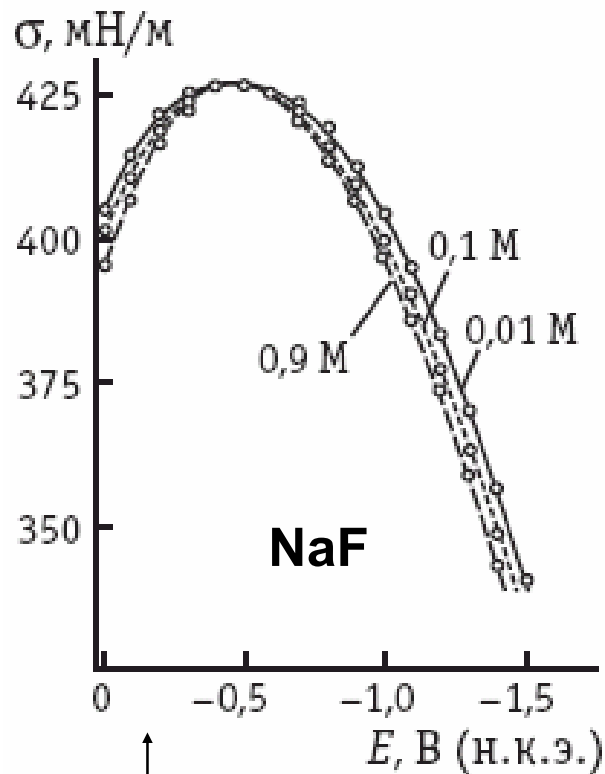
Вольтамперометрия

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



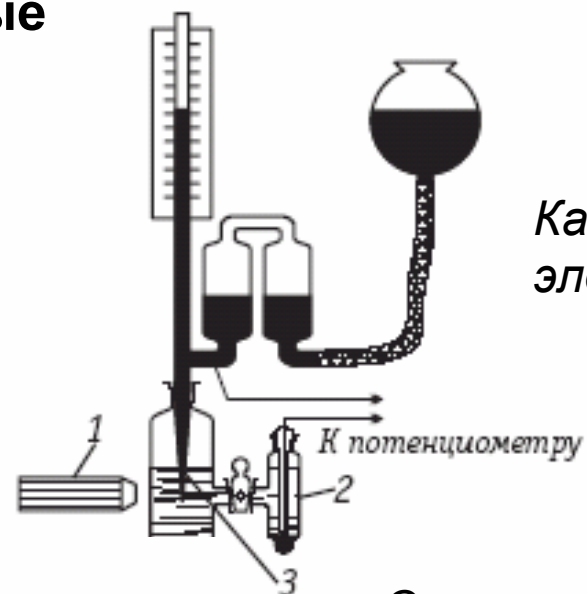
Электрокапиллярные кривые

7.3

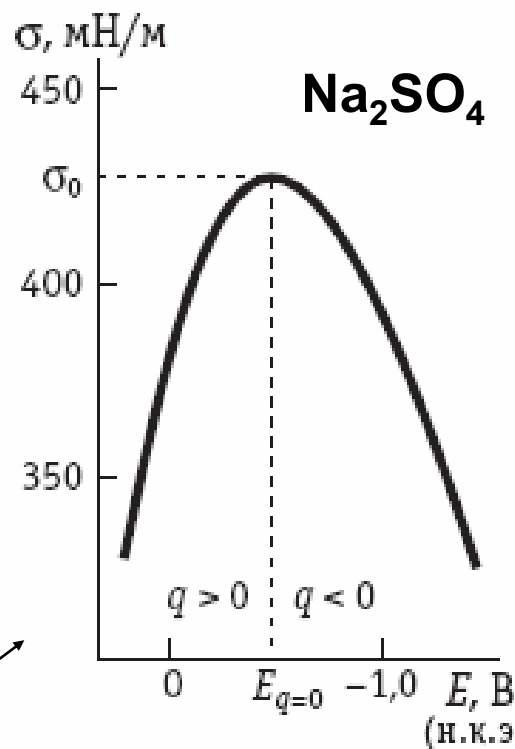


Снижение σ с ростом концентрации раствора (при постоянном E)

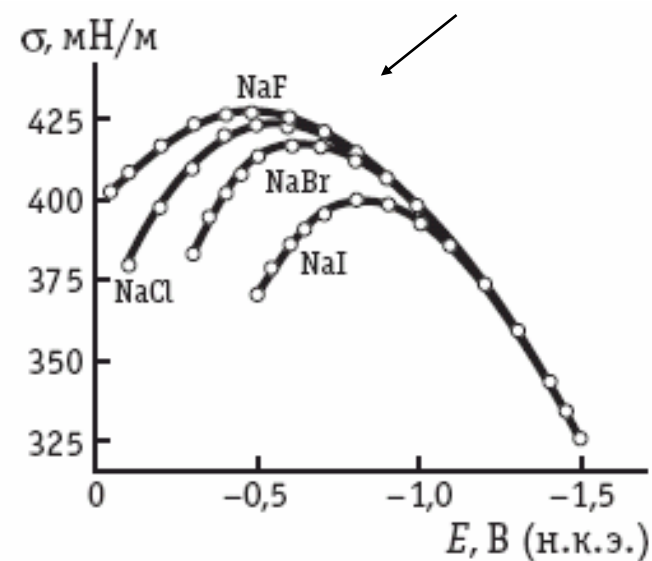
Асимметрия σ, E -кривых в несимметричном электролите



Капиллярный электрометр Гуи

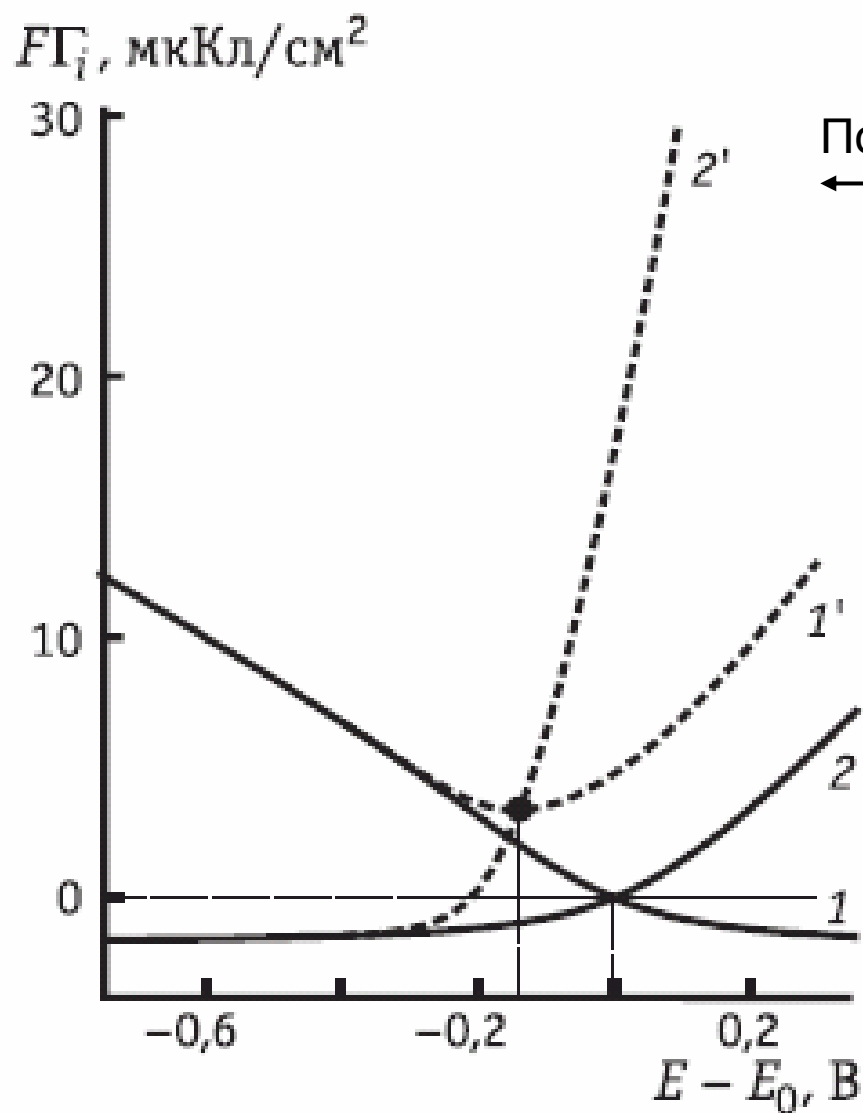


Снижение σ при специфической адсорбции



7.2, 7.3

Поверхностные избытки



← Поверхностно-активный электролит (1', 2')

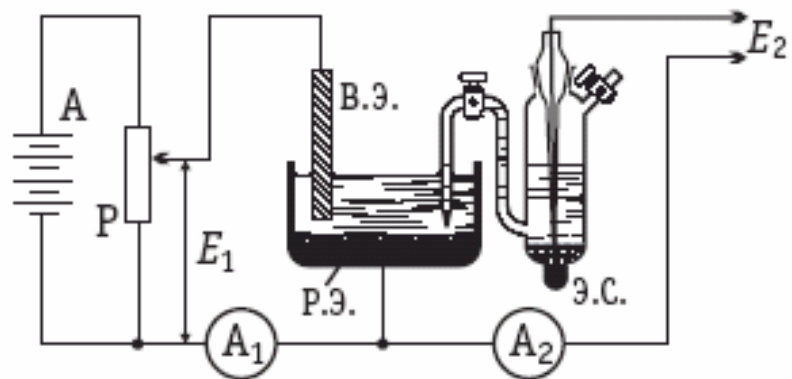
← адсорбция аниона (кривая 2')

← Поверхностно-неактивный электролит

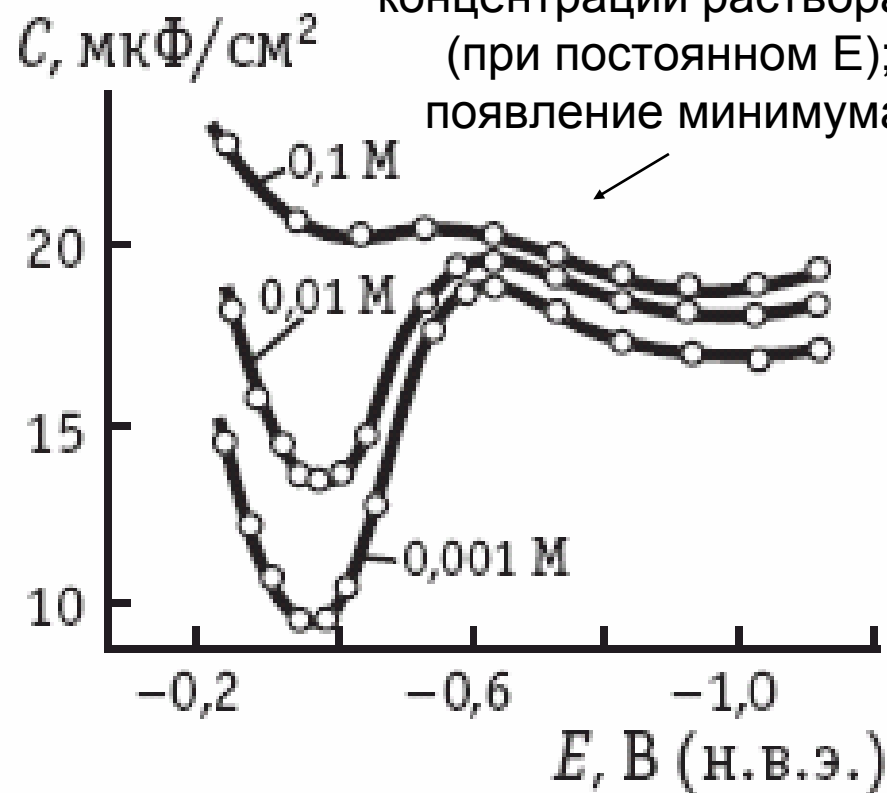
(1, 2)

Потенциал относительно потенциала нулевого заряда (приведенная шкала)

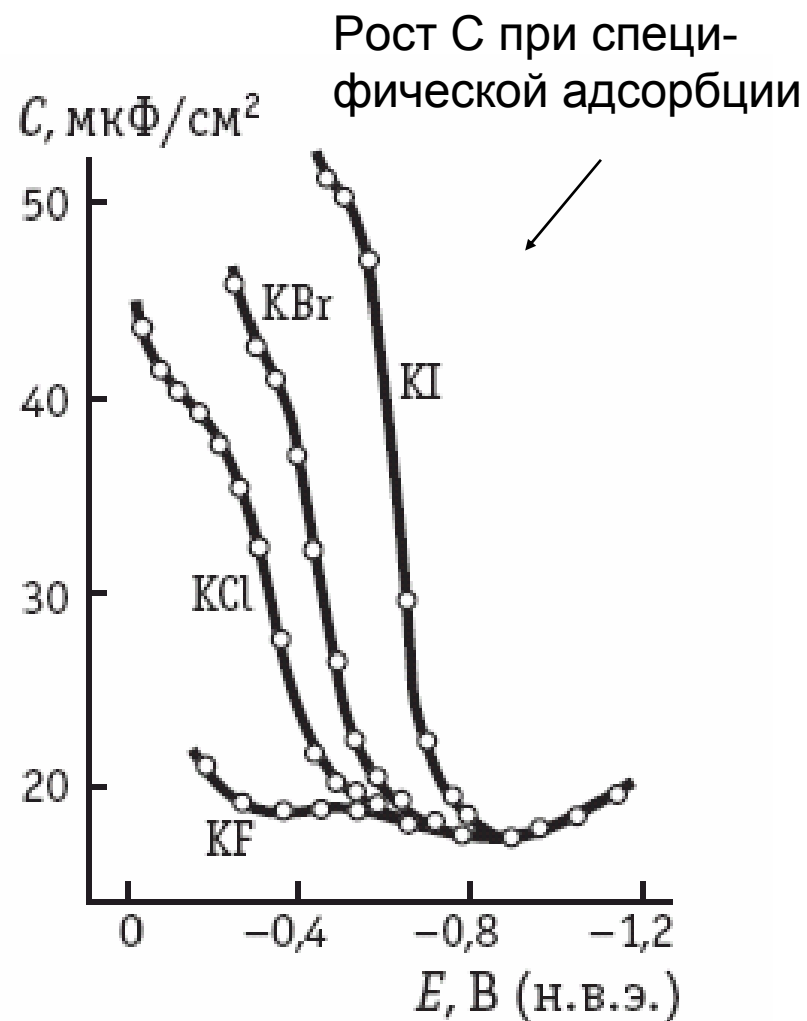
7.4



Снижение C при снижении концентрации раствора (при постоянном E); появление минимума

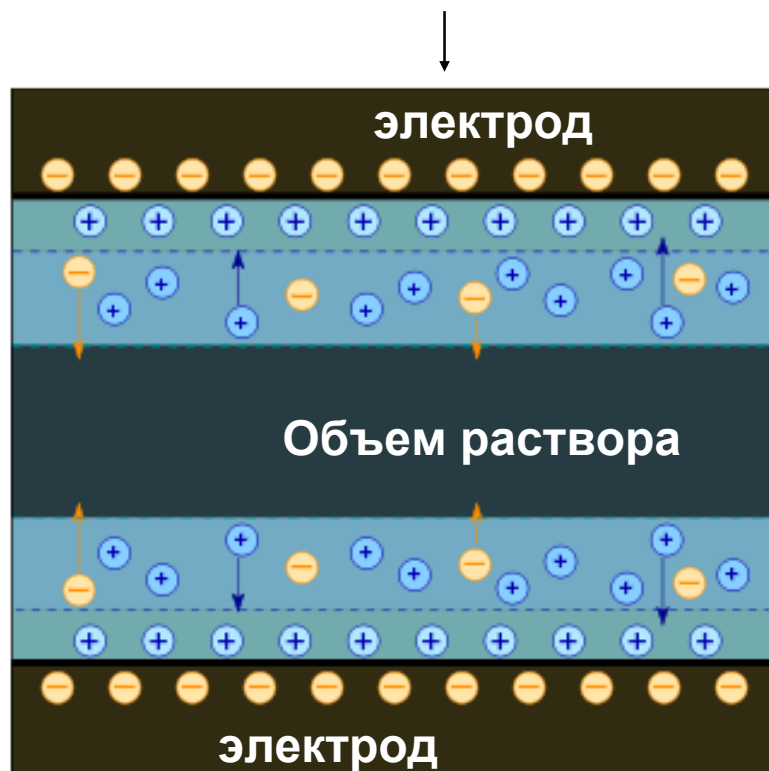


Кривые дифференциальной емкости

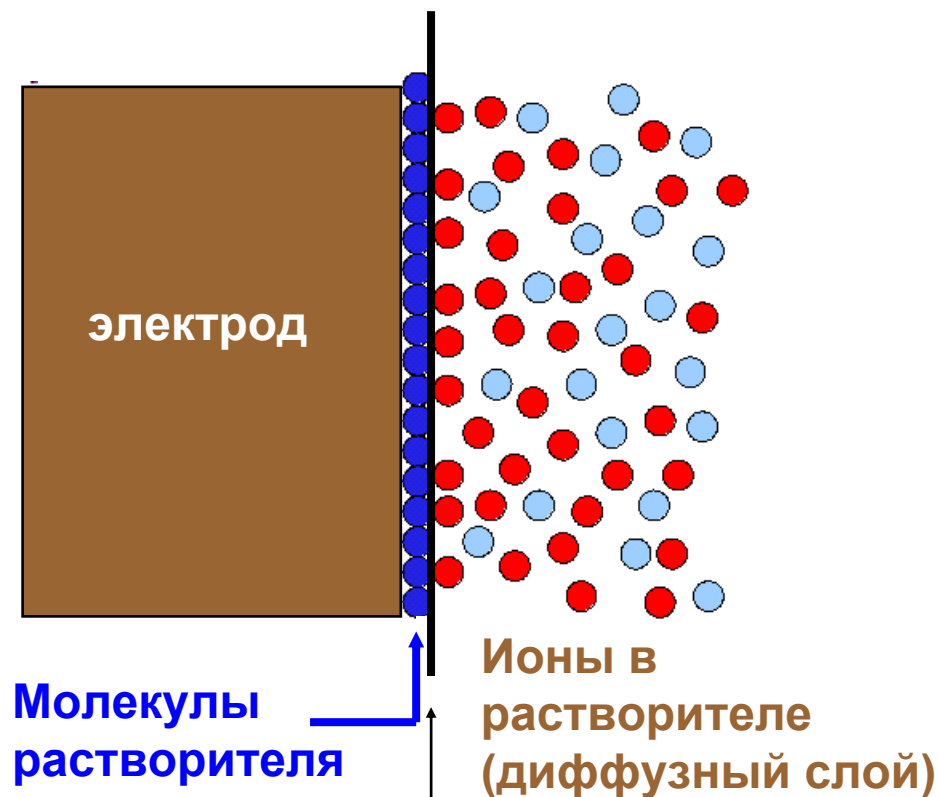


Строение межфазной границы (очень условно!)

НЕ ТАКОЕ (формально тут нарисован «двойной электрический слой»:



СКОРЕЕ ТАКОЕ:



Outer Helmholtz Plane (OHP) –
внешняя плоскость Гельмгольца

(но бывает и куда более сложное)

7.11 – 7.12

Модельные представления о строении заряженной межфазной границы

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 только вдоль нормали к поверхности

1,1-электролит

Уравнение Пуассона

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

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

$$q = \int_{x_2}^{\infty} \rho dx \rightarrow$$

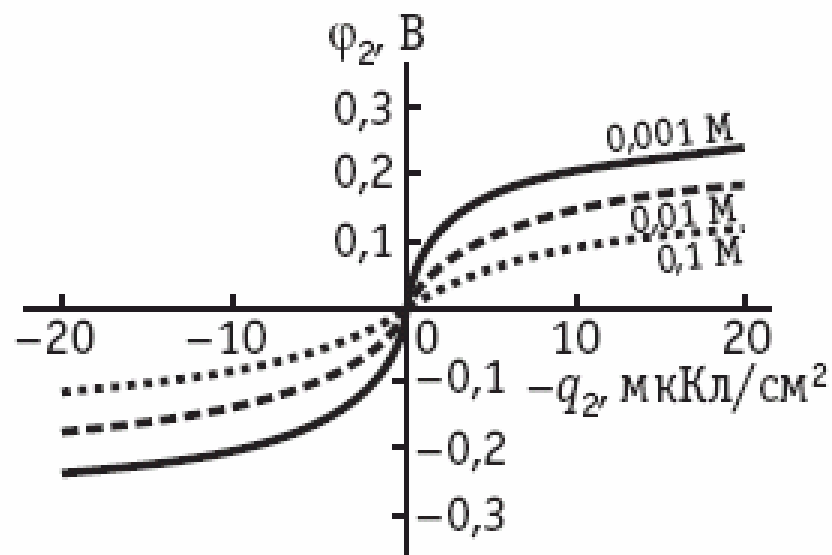
$$q = -2\sqrt{2RT\varepsilon_0\varepsilon}\sqrt{c} \operatorname{sh}\left(\frac{F\varphi_2}{2RT}\right)$$

ОНР –
внешняя
плоскость
Гельмгольца

поверхность

$$\varphi \approx \varphi_2 \exp(-\kappa x)$$

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



↑

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

Разности потенциалов нулевого заряда металлов

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

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

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

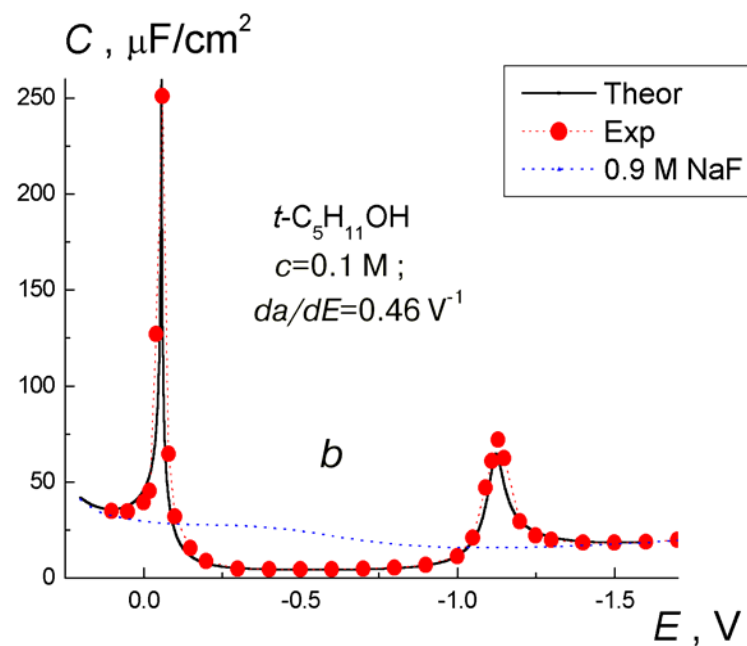
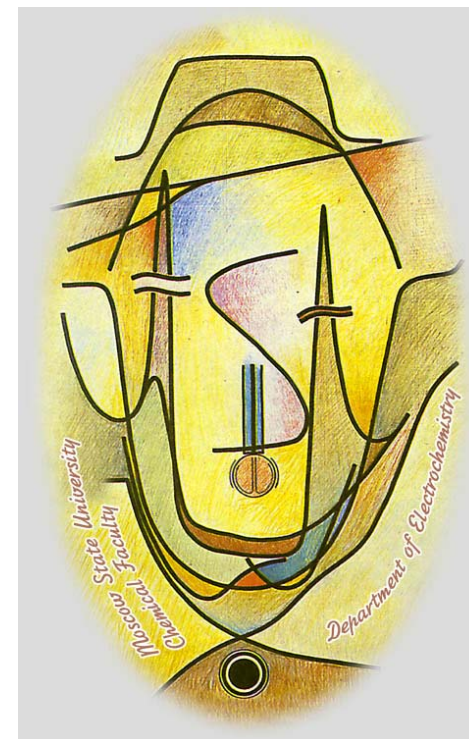
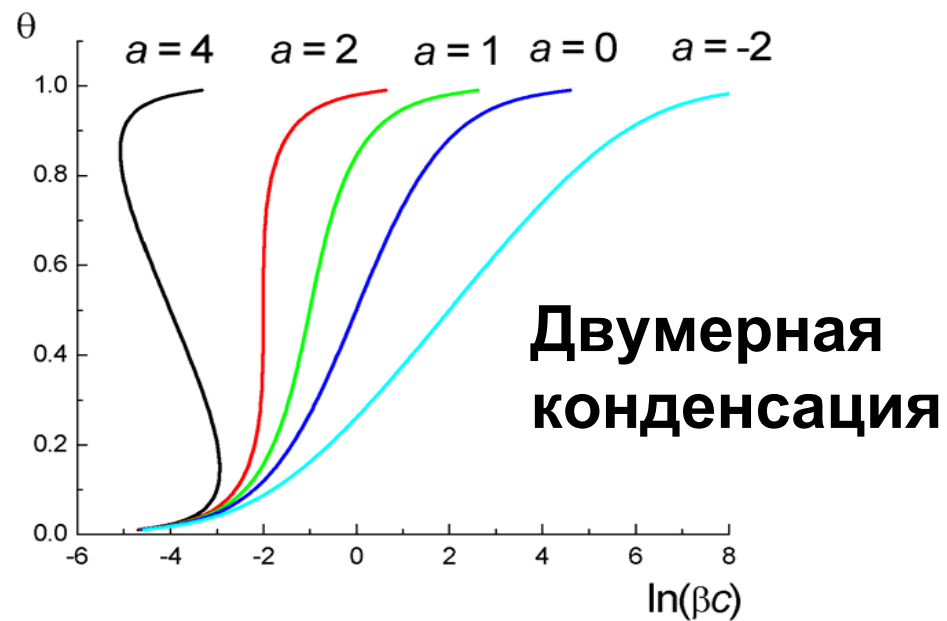
предполагается не зависящей
от состава раствора

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

Изотерма Фрумкина

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

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



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

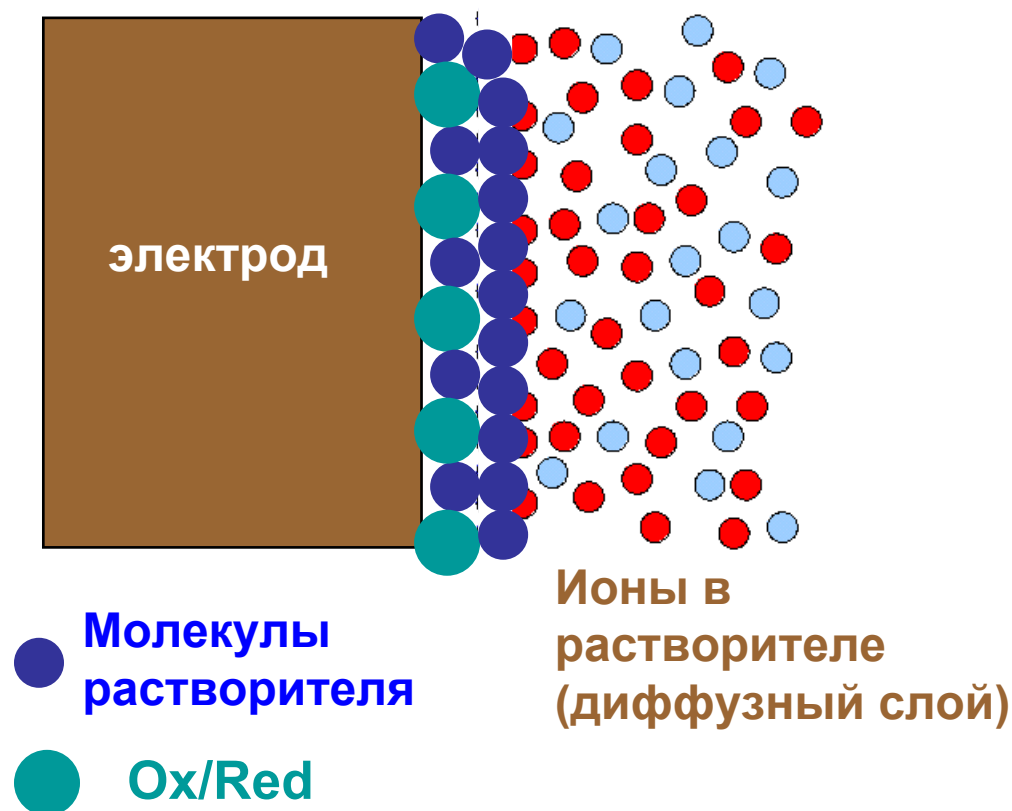
Моделирование заряженных межфазных границ

Строение межфазной границы, совершенно поляризуемый электрод (все еще условно!)

Отличие:
адсорбция с переносом заряда
(это всегда хемосорбция)

В результате переноса заряда
с аниона (или на катион)
получаются *адатомы*.

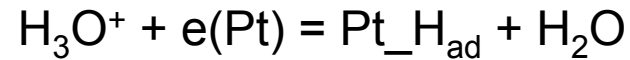
В плотной части «двойного
слоя» всегда оказывается
более одного компонента.



7.5, 7.6

Совершенно поляризуемые электроды

Образование адатомов (адсорбция с переносом заряда):



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

↙
↖

полный заряд
свободный заряд

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

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

Эксперимент:

Вольтамперометрия

$$\Delta Q = \text{const} \cdot v$$

Хронопотенциометрия
(кривые заряжения)

$$\Delta Q = I \cdot t$$

$$\longrightarrow A_i(E)$$

*Поправка на заряджение
ионного двойного слоя*

7.2

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

Оценки:

- заряд *идеально поляризуемого* электрода в реальных системах может достигать 30 мкКл/см²;
- полный заряд *совершенно поляризуемого* электрода может изменяться на 200-400 мкКл/см²



Изменение состава раствора в результате формирования адсорбционного слоя на 1 см² истинной поверхности не превышает 1 наномоля

Метод
радиоактивных
индикаторов



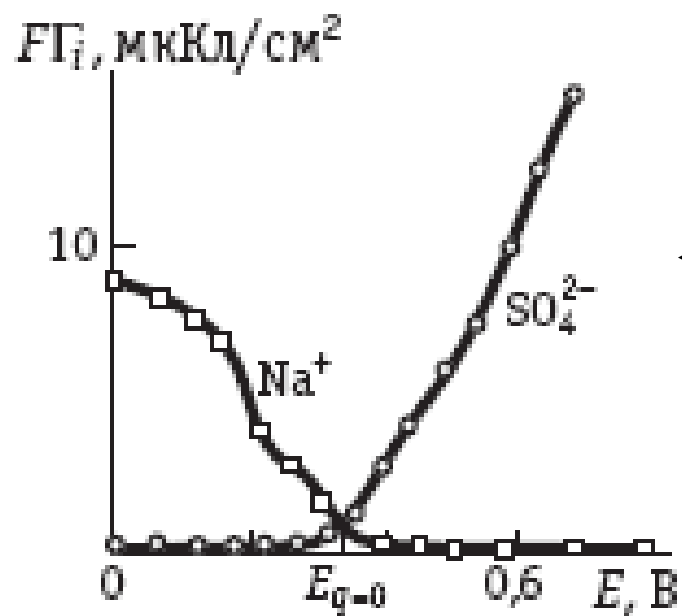
Прямое определение адсорбции возможно на электродах с развитой поверхностью из малого объема раствора

титрование

спектрофотометрия

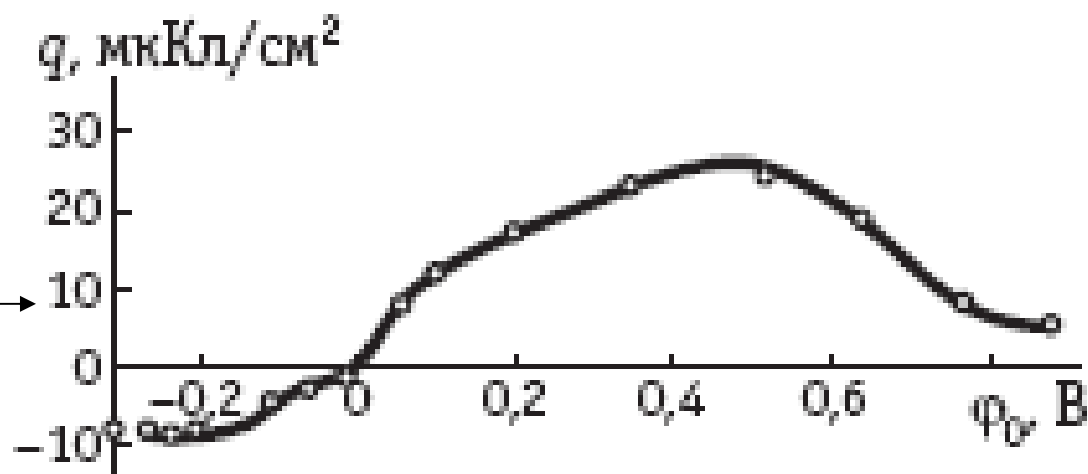
электропроводность

Адсорбция ионов – свободный заряд



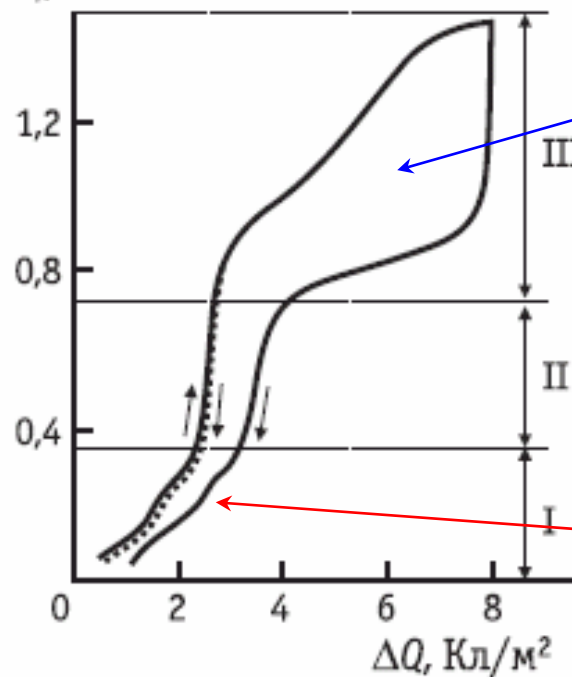
← Метод радиоактивных индикаторов

Адсорбционный метод →



Кривая заряжения

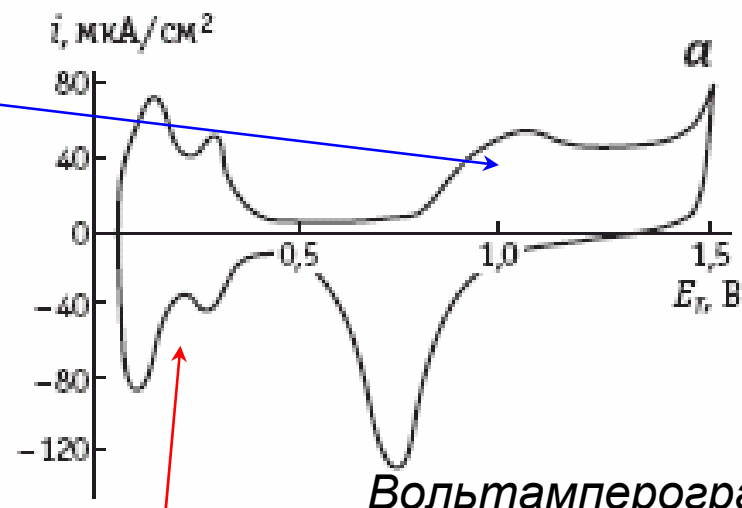
$E_r, \text{В}$



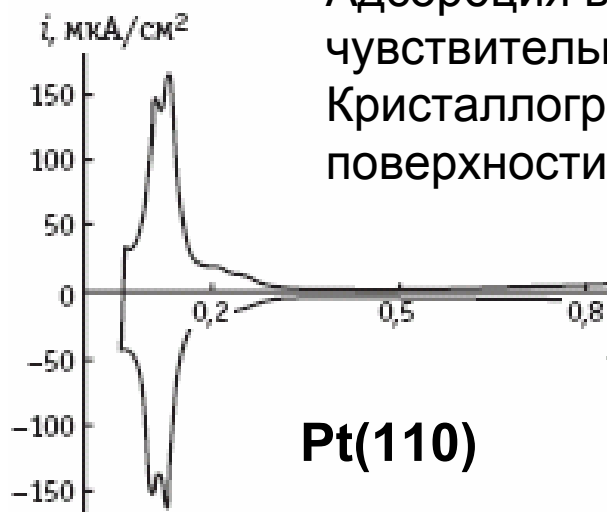
Платиновый электрод

Адсорбция кислорода

Адсорбция водорода

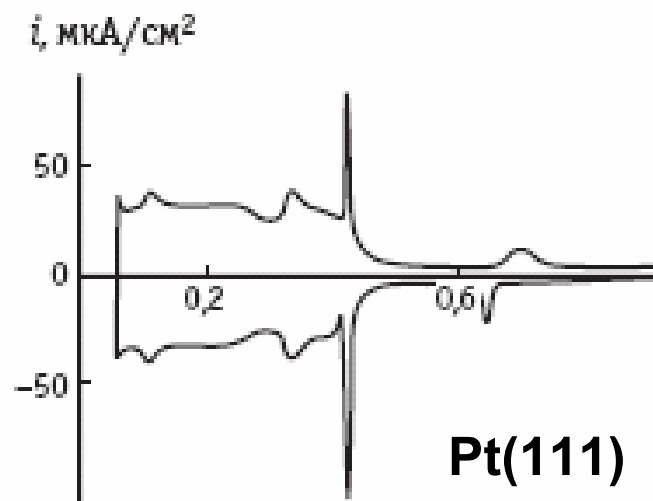


Вольтамперограмма
(заряд ΔQ можно
рассчитать по
площади под кривой)



Адсорбция водорода
чувствительна к
Кристаллографии
поверхности

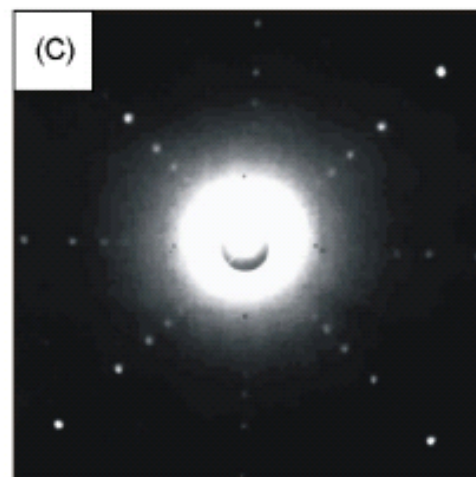
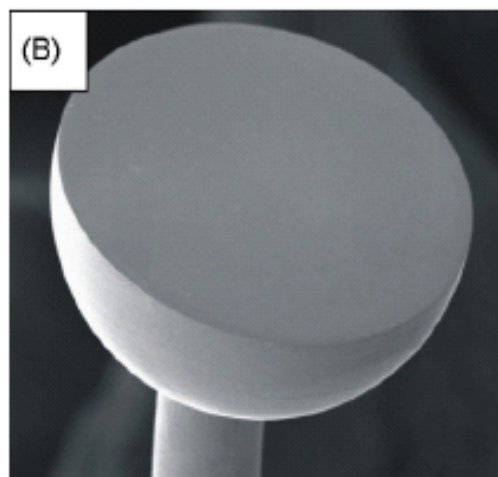
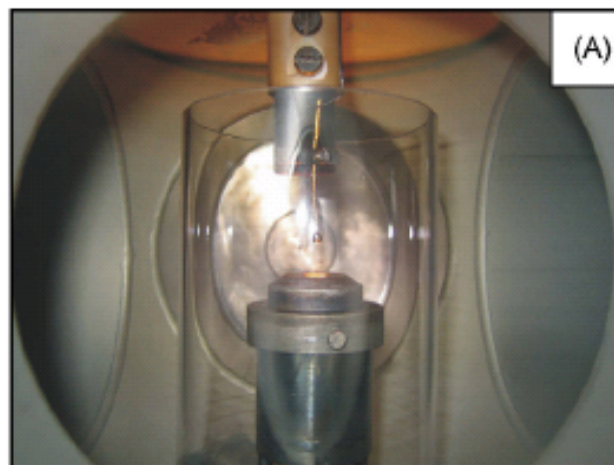
Pt(110)



Pt(111)

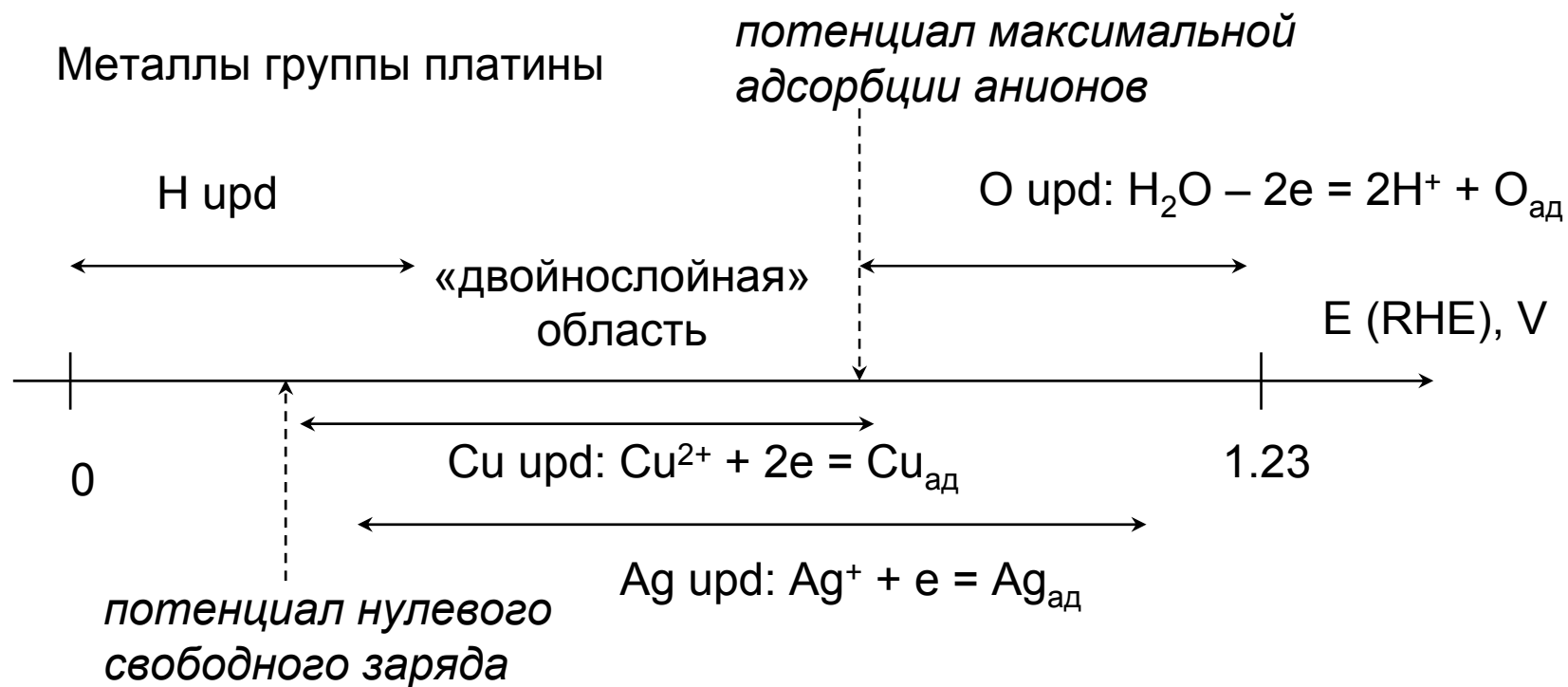
Монокристаллические электроды

Получение: метод J. Clavilier



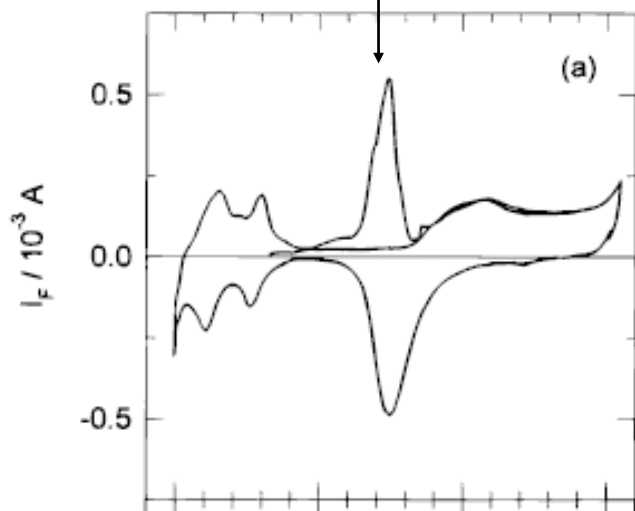
Совершенно поляризуемые электроды - соадсорбция

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

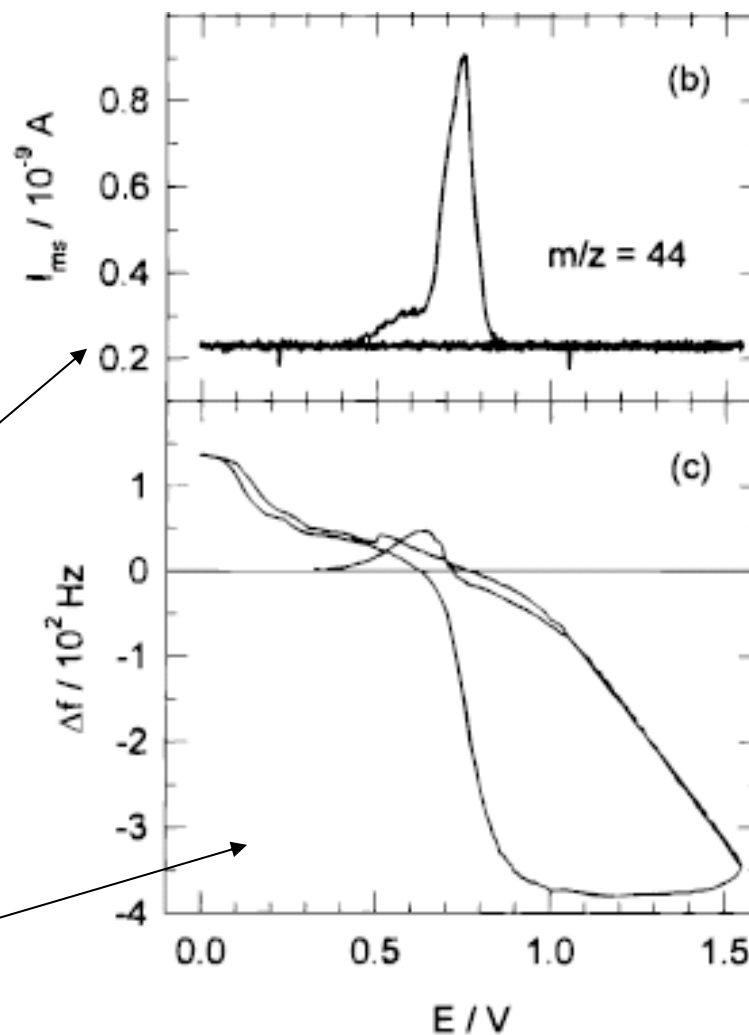


RHE – reversible hydrogen electrode
(обратимый водородный электрод в том же растворе)

Диссоциативная адсорбция – необратимая

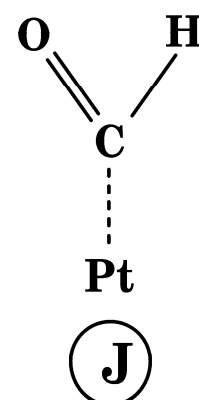
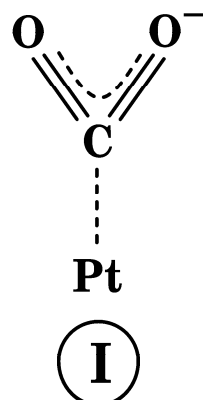
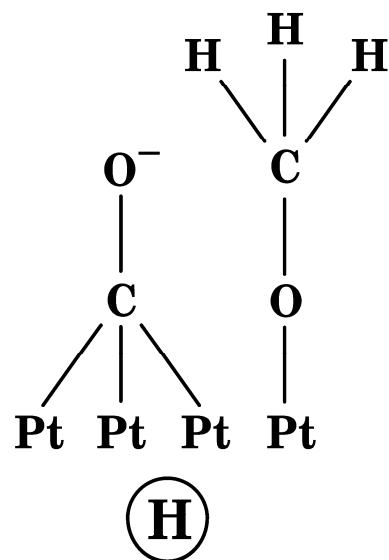
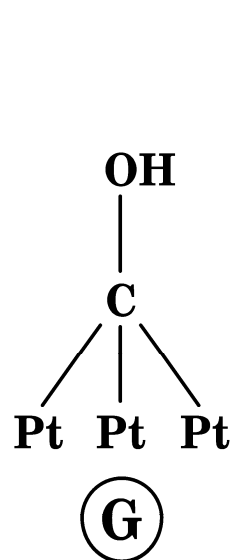
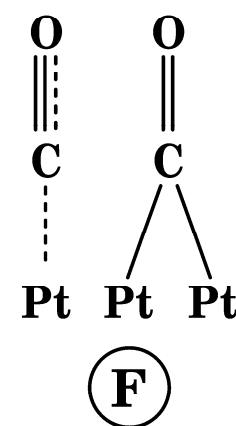
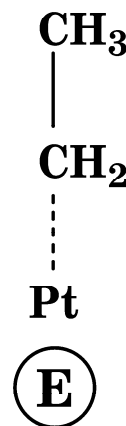
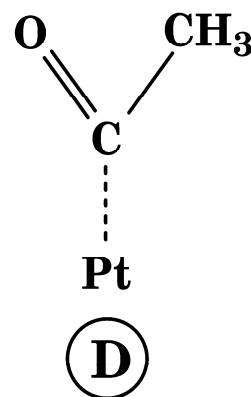
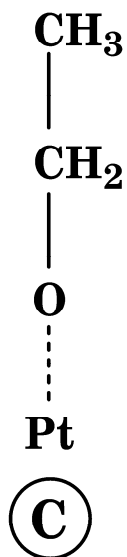
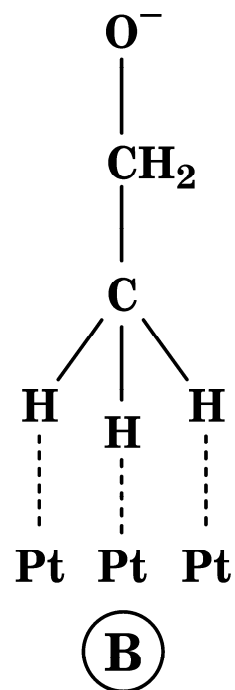
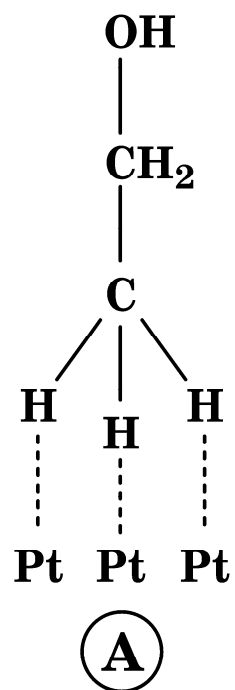


Дифференциальная
электрохимическая
масс-спектрометрия
(DEMS)

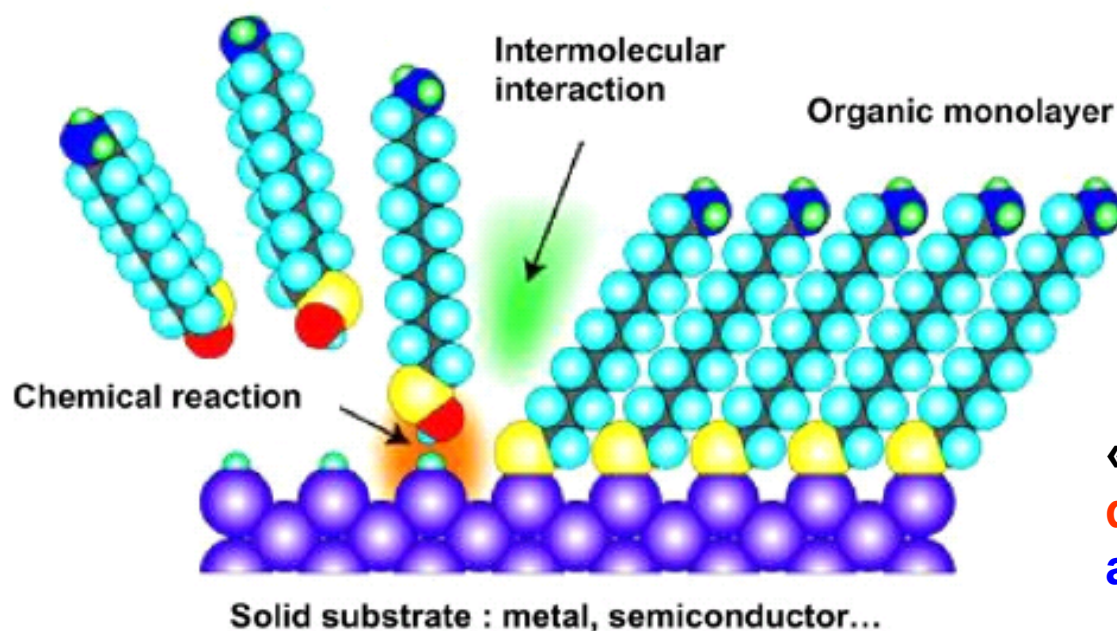


EQCM

Примеры адсорбатов,
идентифицированных
методом *in situ* ИК-спектроскопии



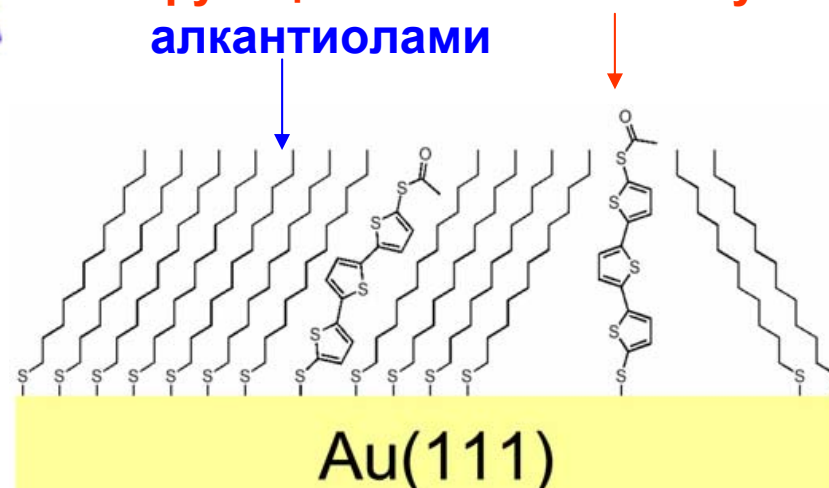
SAM - самоорганизованные (self-arranged) монослои молекул с концевыми SH-группами (thiol terminated) – необратимая адсорбция



Самопроизвольное осаждение:

- из спиртовых растворов
- из газовой фазы

«Разбавление» функциональных молекул алкантиолами



Удаление тиолов с поверхности:

восстановительное

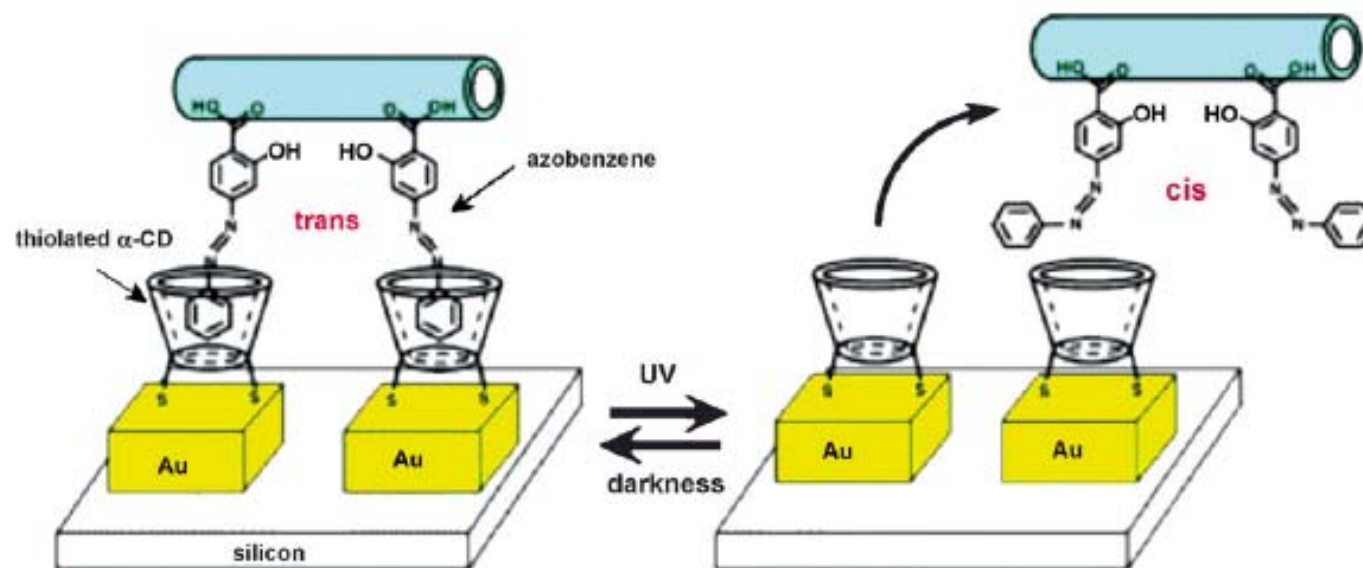


окислительное

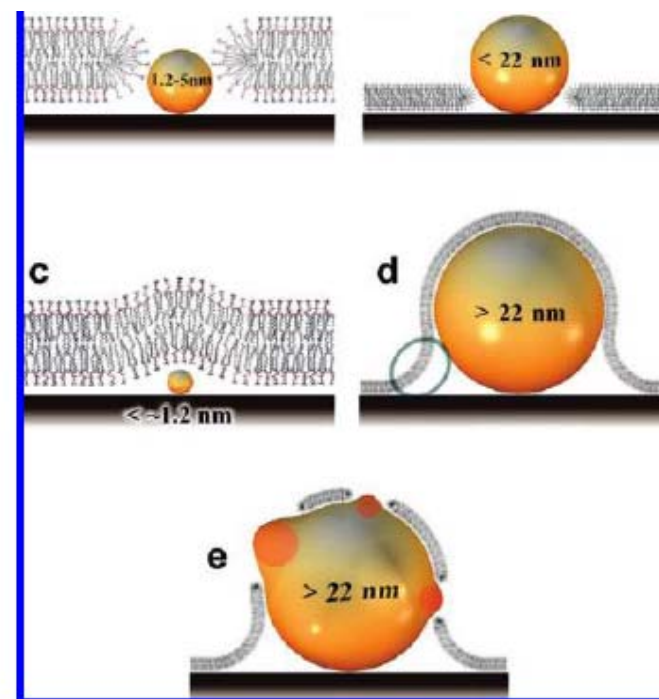
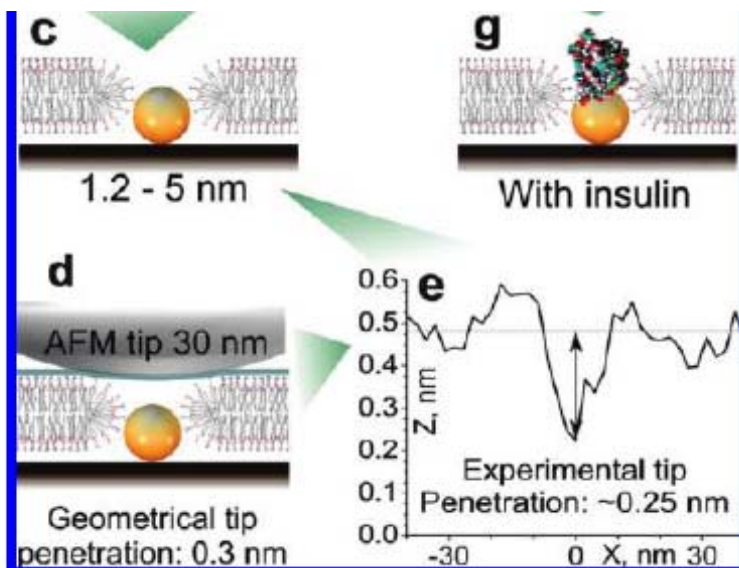


Циклодекстрины – молекулярное распознавание

ПРИМЕРЫ



Биологические молекулы



In situ оптические методы

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

Electromodulation
infrared spectroscopy
(EMIRS) – с модуляцией
Потенциала

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

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

Модуляционная спектроскопия
отражения (электроотражение)

Эллипсометрия

Интерферометрия

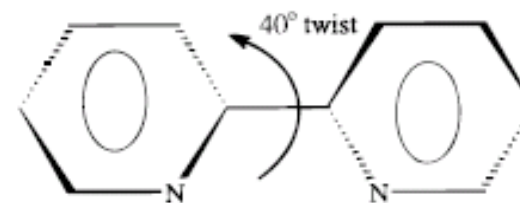
Фотоэлектронная
эмиссия

ИК
200 – 4000 см⁻¹

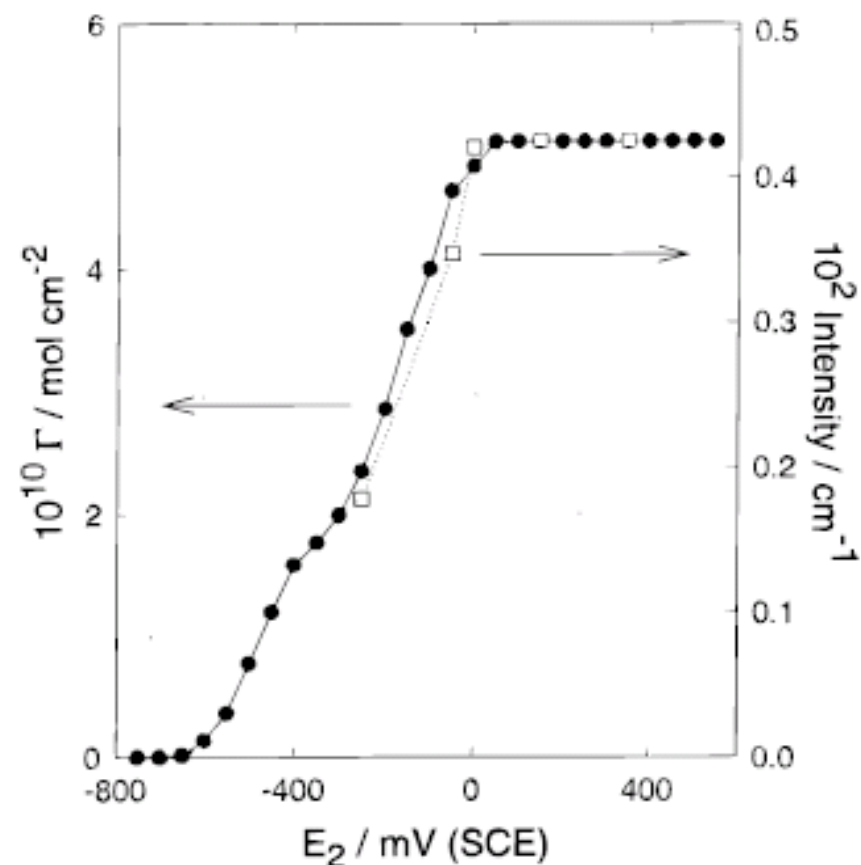
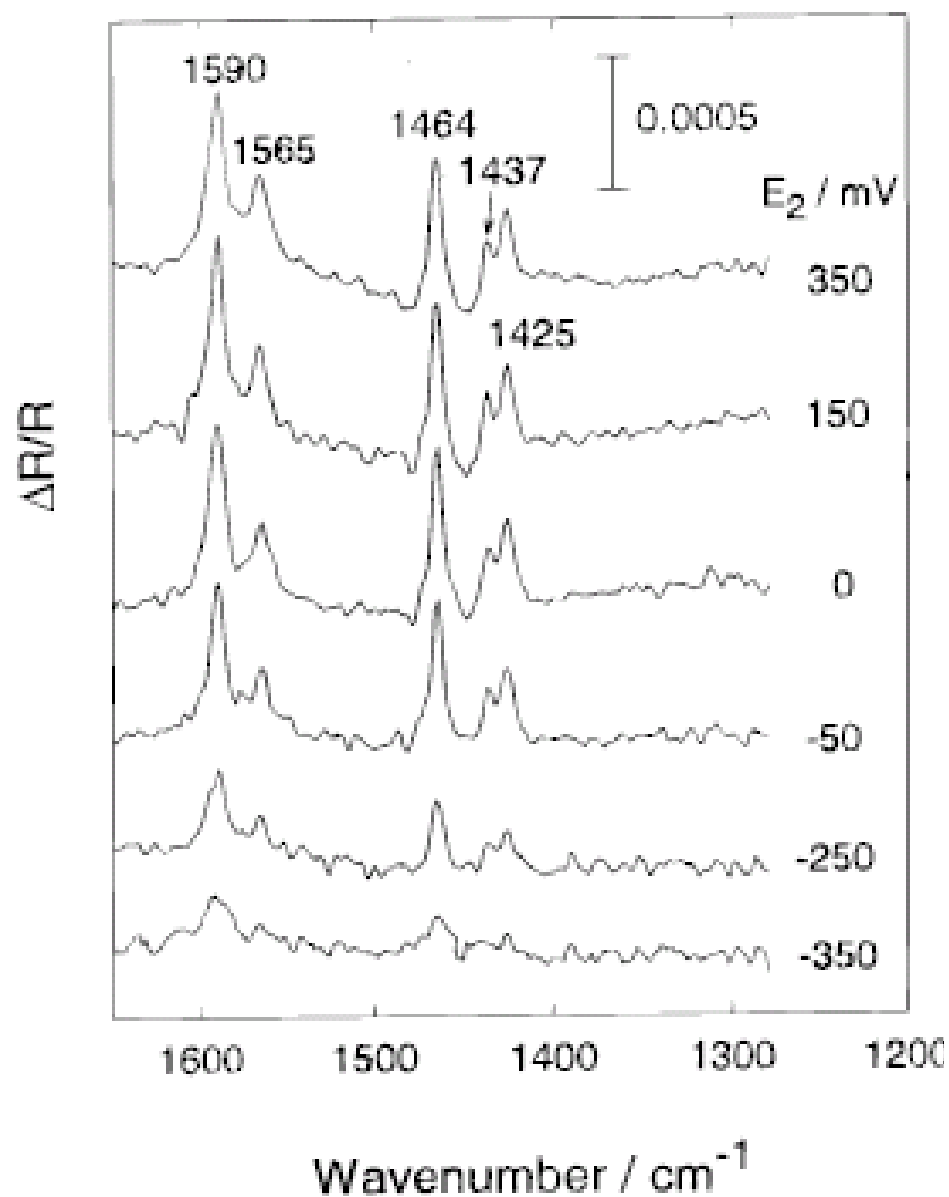
Видимая область
350 – 800 нм

УФ

Пример: SNIFTIRS



(адсорбция на золоте)



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)

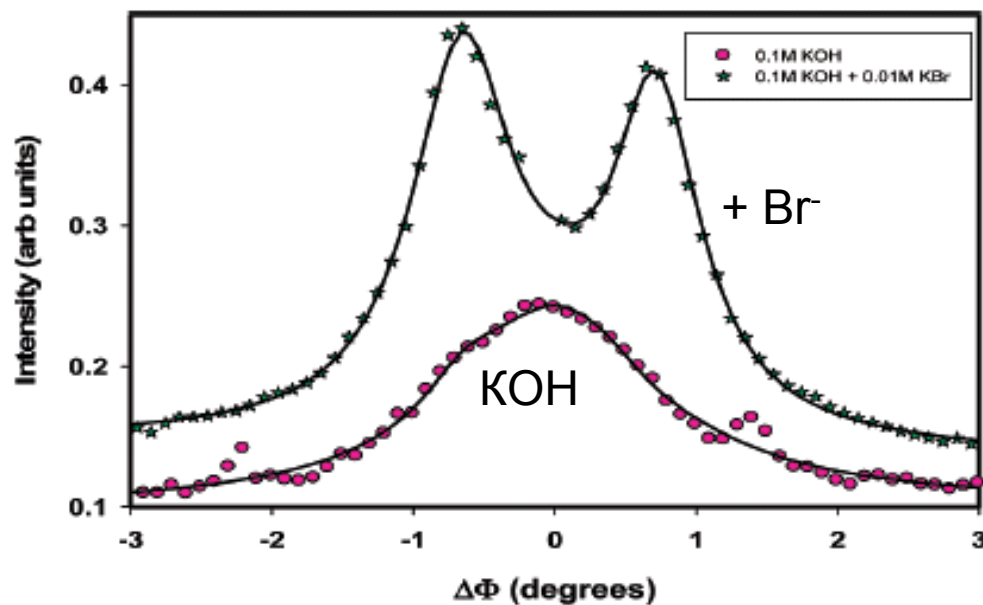
XANES – X-ray absorption near edge structure (спектроскопия структуры рентгеновского поглощения вблизи порога поглощения)

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

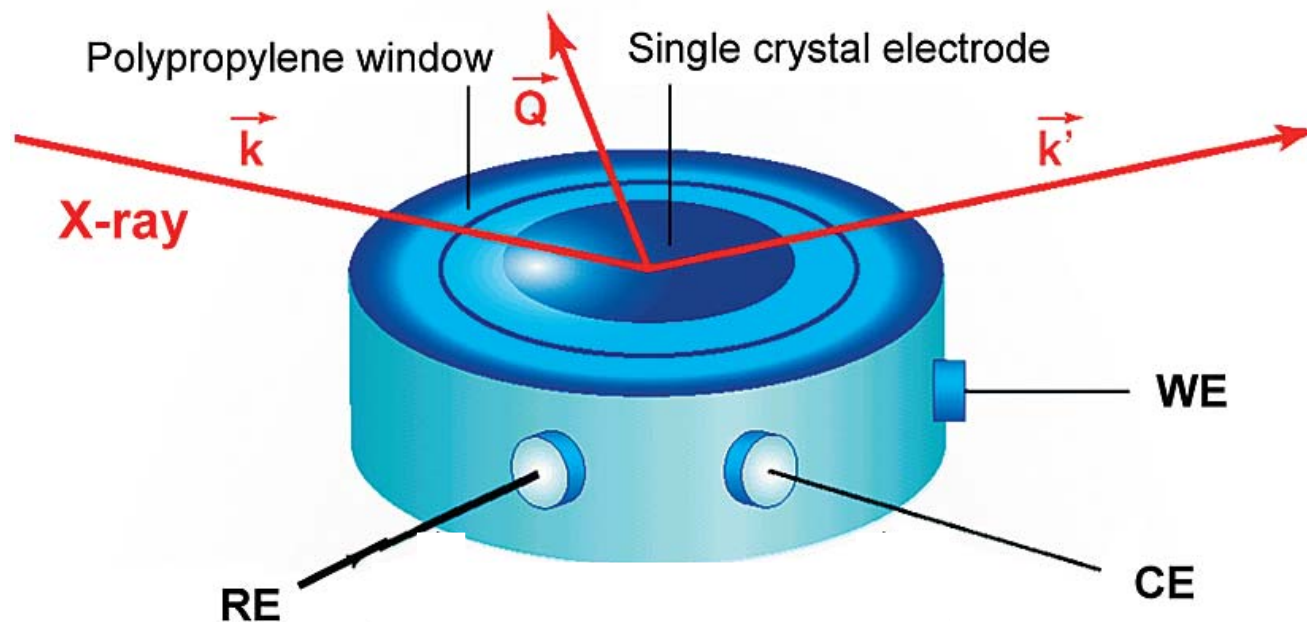
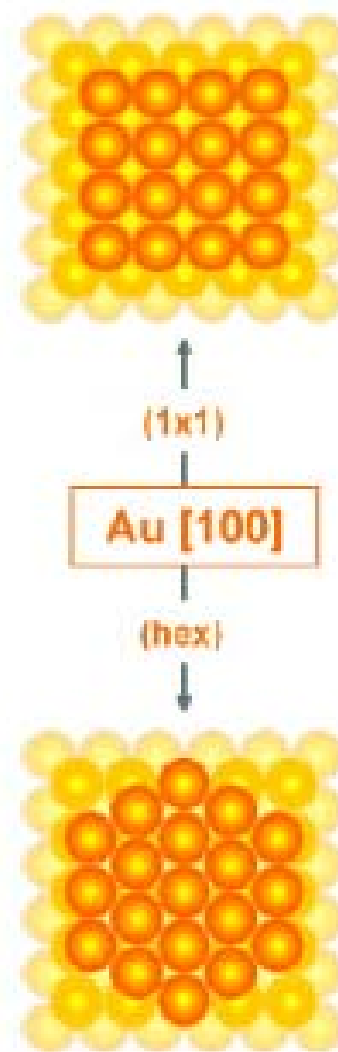
DEMS – differential electrochemical mass-spectroscopy (дифференциальная электрохимическая масс-спектрометрия)

EQCM (EQCN) – electrochemical quartz crystal micro(nano)balance (кварцевое₂₆ микро- или нановзвешивание)

Пример: SXS



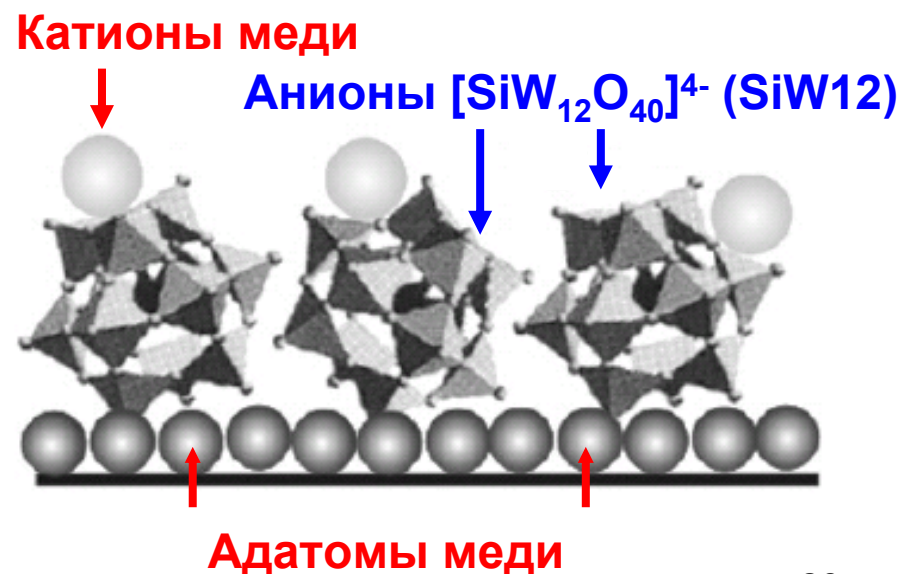
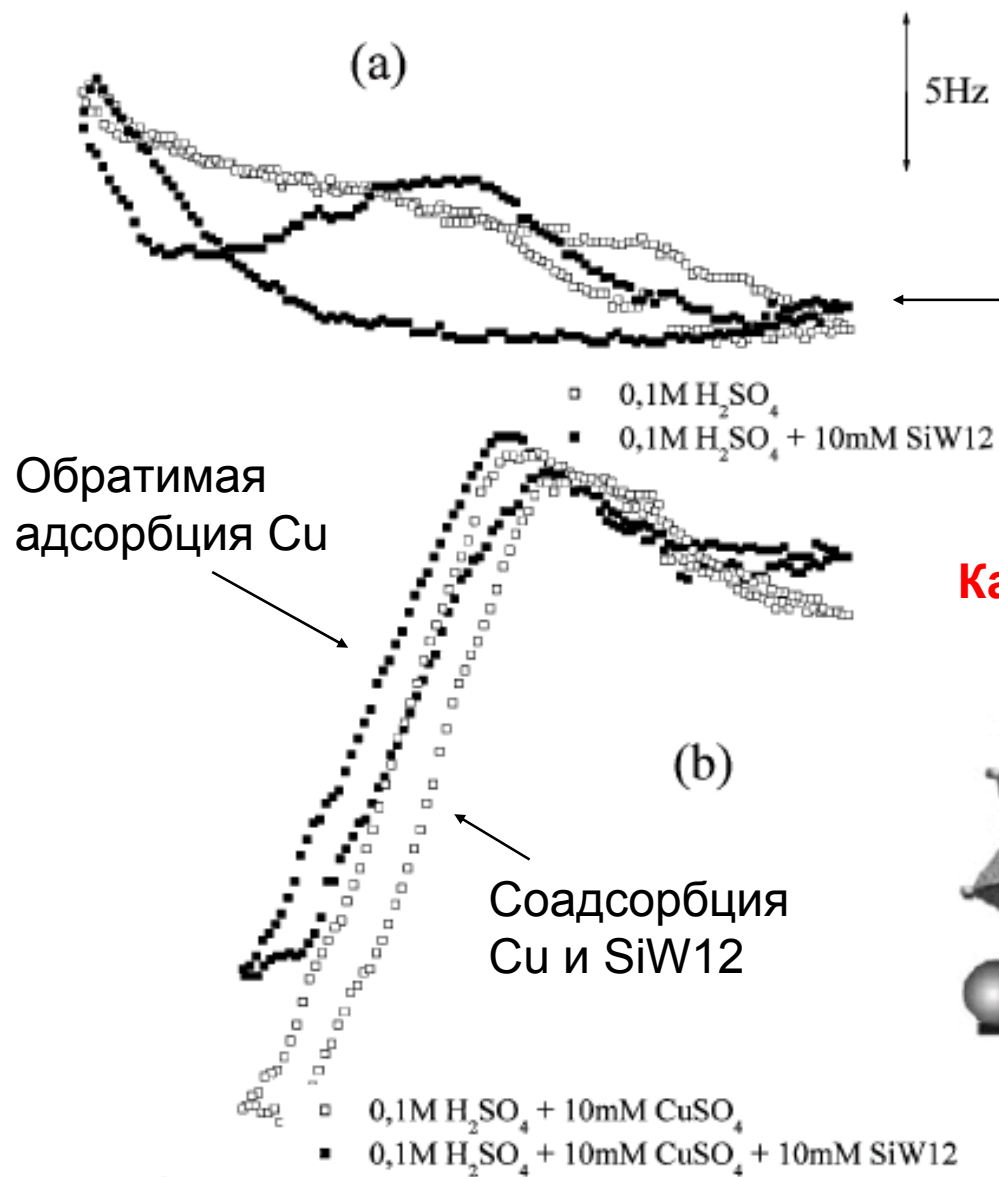
Индукционная
адсорбцией брома
реконструкция Au



Пример: EQCM, соадсорбция

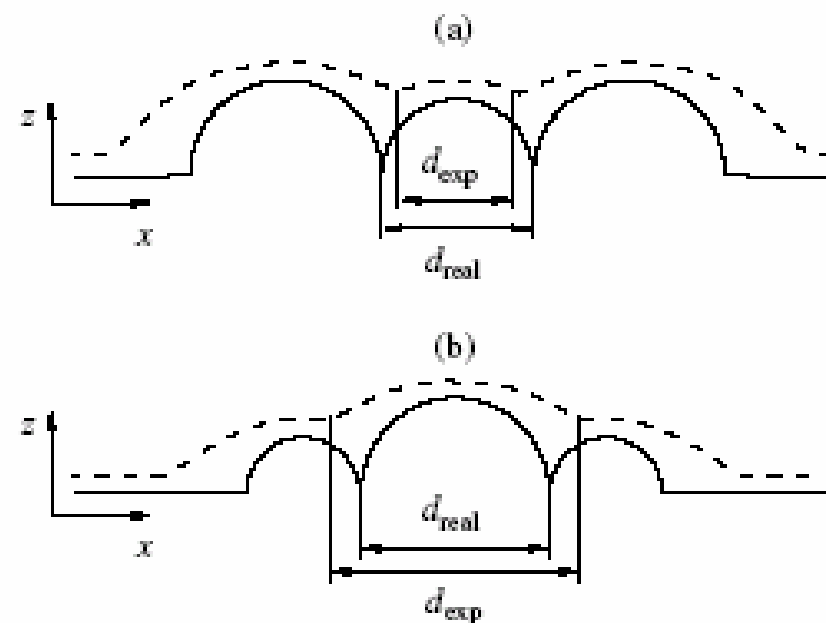
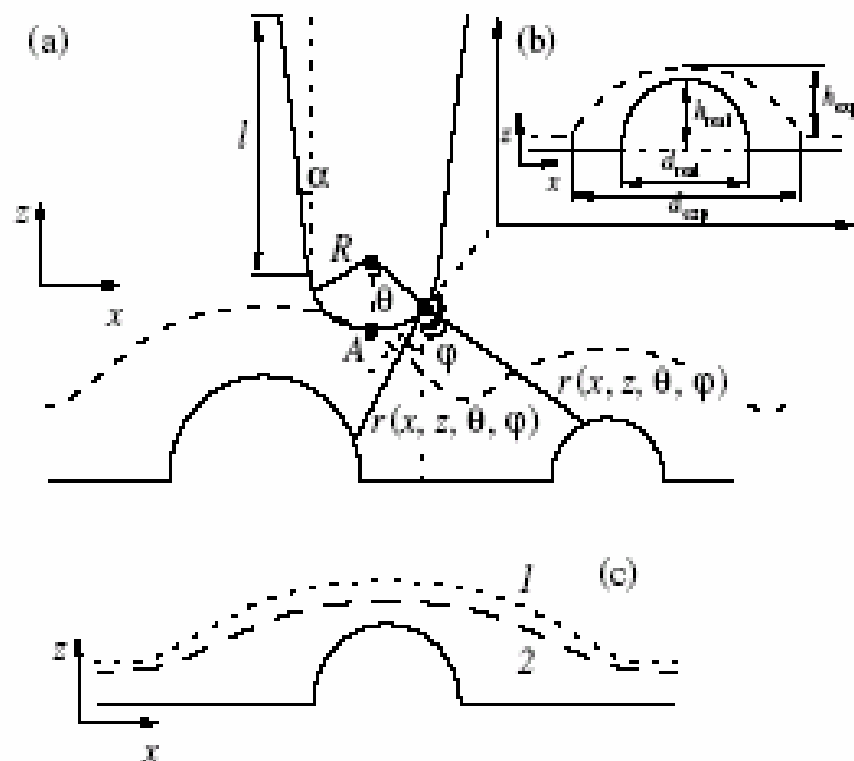
Приближенное соотношение для изменений резонансной частоты и массы:

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



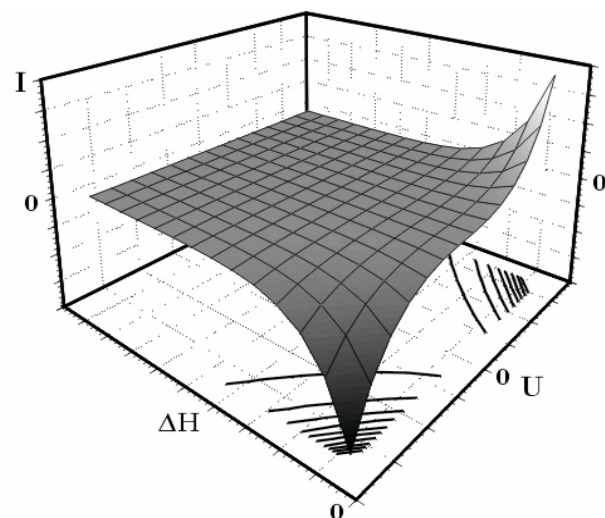
In situ зондовые методы при визуализации молекулярных и наноразмерных объектов: искажения (неидеальность зонда)

7.8

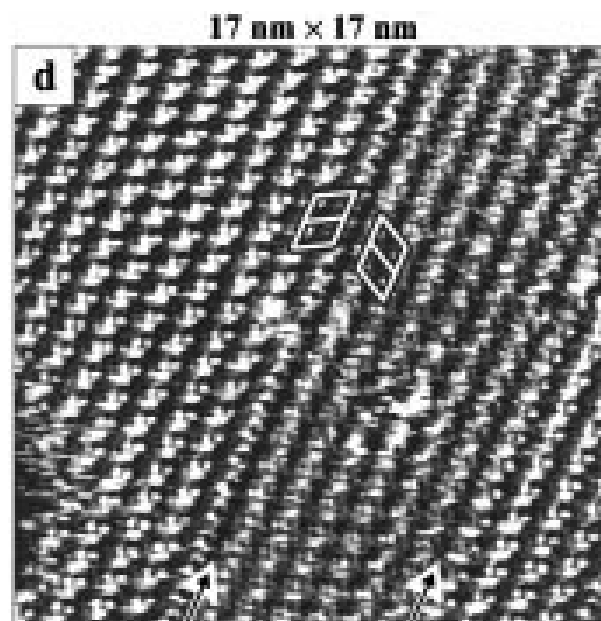
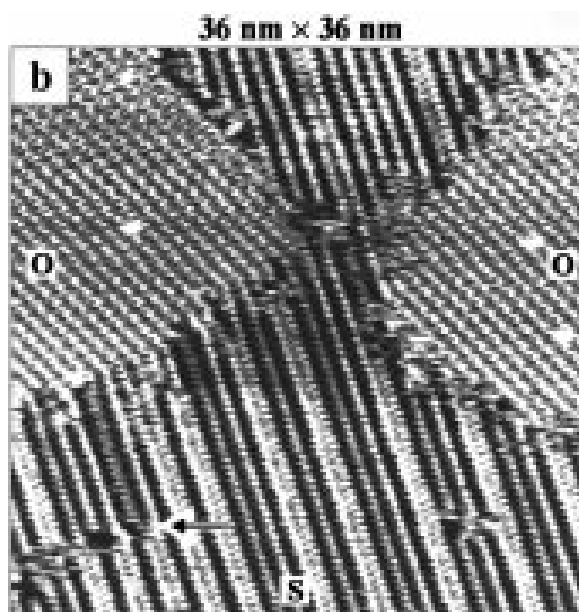


Туннельная спектроскопия:
локальное определение проводимости
в туннельном зазоре

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

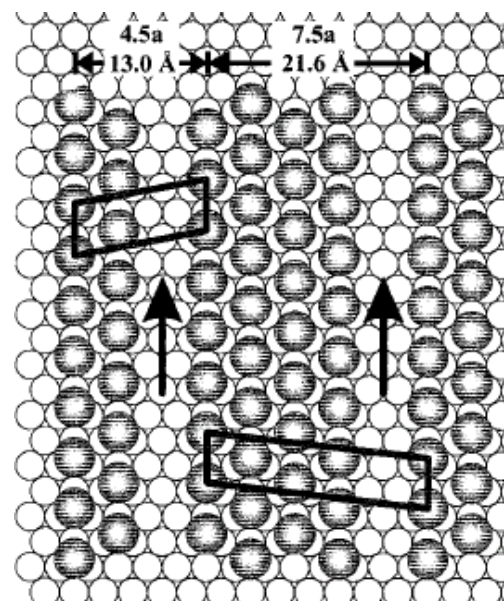


Этантиол на Au(111)



Домены в слоях тиолов:

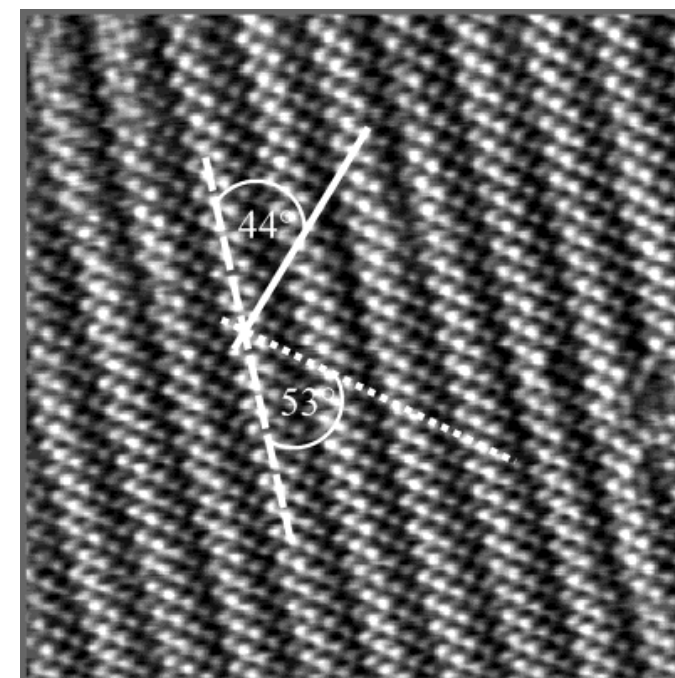
- ступени на подложке
- разная ориентация
- рассогласованность с размерами атомов подложки



зеркальные
домены

Бутантиол на Au(100)

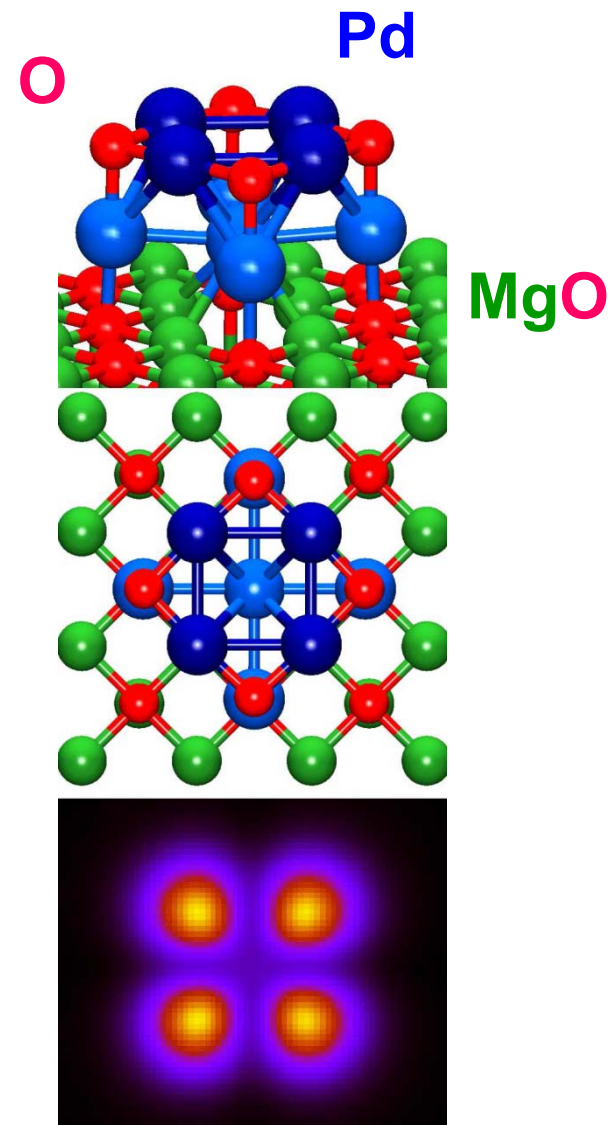
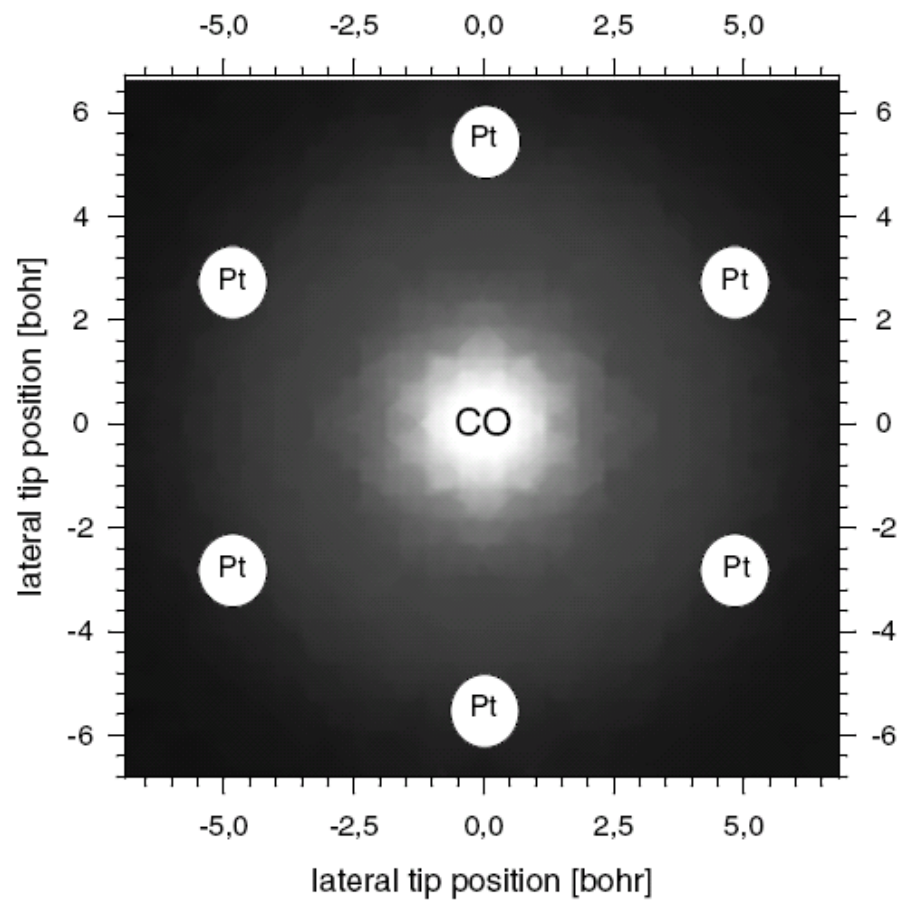
15x15 нм²



Langmuir 19 (2003) 830

Langmuir 15 (1999) 2435

Моделирование СТМ-изображений



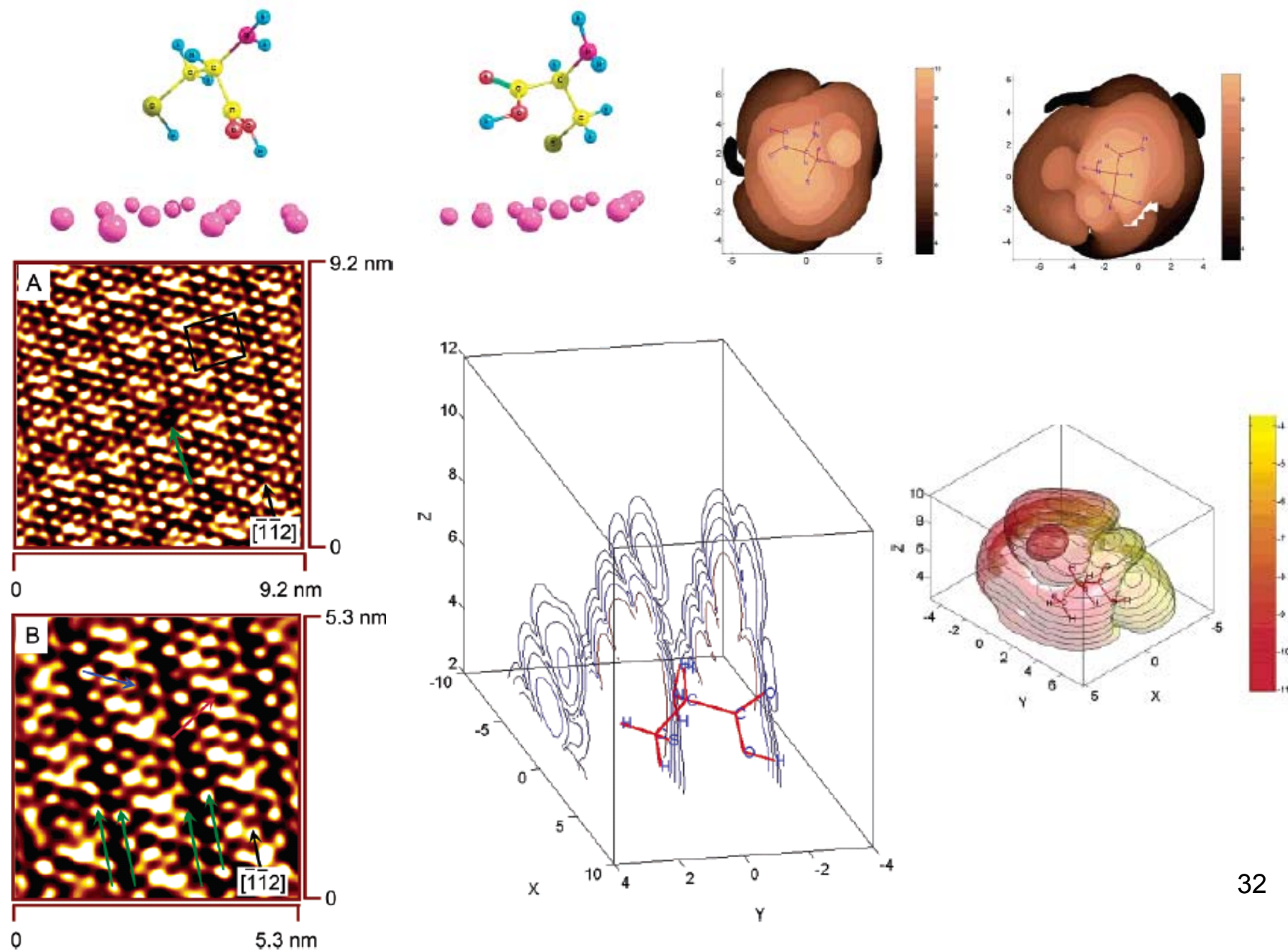
Rep. Prog. Phys. 64 (2001) 205

NIC Series, V. **39**, pp. 177-184, 2008

<http://www.fz-juelich.de/nic-series/volume39>

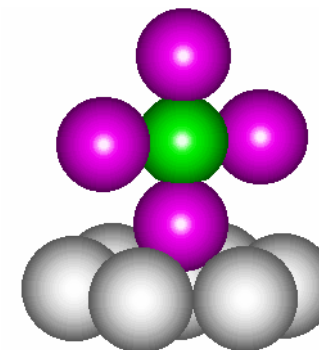
Моделирование in situ STM-изображений

ЦИСТЕИН



**Ab Initio Quantum-Chemical Calculations
in Electrochemistry**

Marc T. M. Koper



Кластерные модели электрода

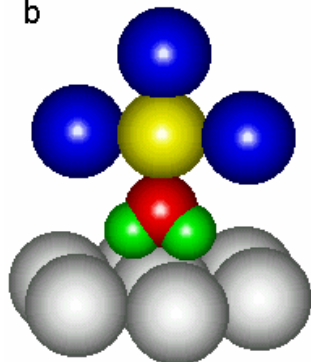
Моделирование заряда и потенциала металла

Моделирование хемосорбции на заряженной поверхности

Моделирование адсорбции и диссоциативной адсорбции воды

Ab initio моделирование электродных реакций

b



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