

# Строение заряженных межфазных границ. Понятия, термодинамика и феноменология

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



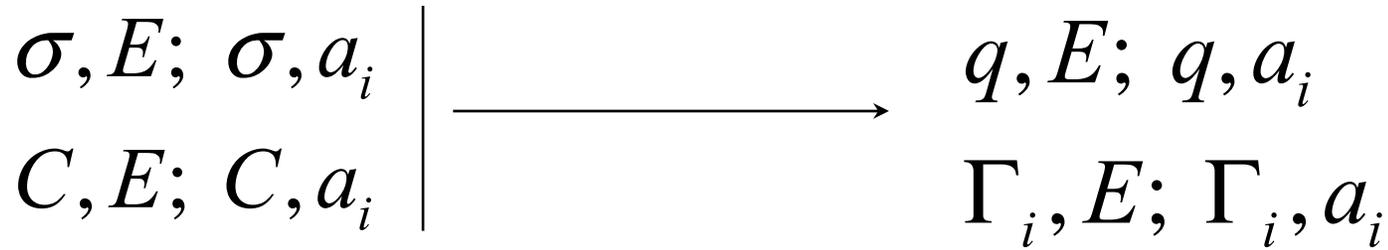
# Электрокапиллярные явления

Уравнение Липпмана

$$d\sigma = -q dE - \sum_i (\Gamma_i d\mu_i) \qquad \left( \frac{\partial \sigma}{\partial E} \right)_{a_i} = -q$$

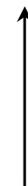
Эксперимент

Капиллярный электрометр



Импеданс

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

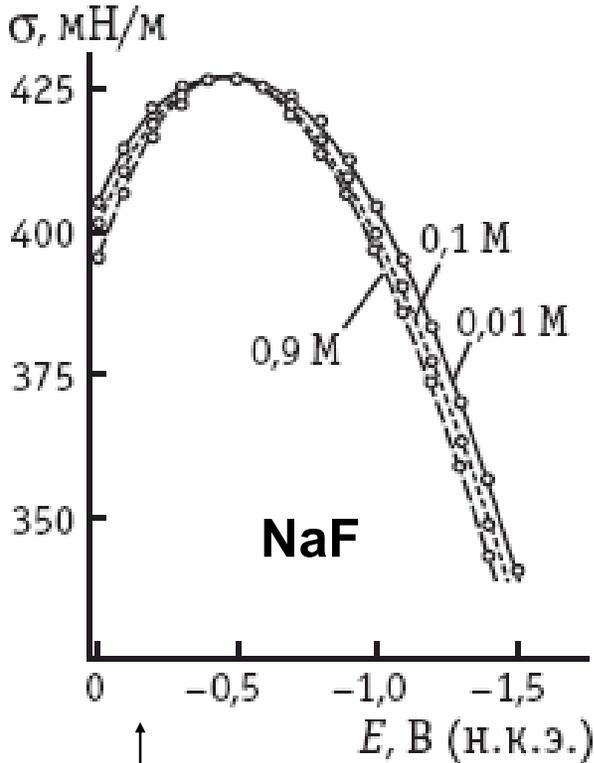


Вольтамперометрия

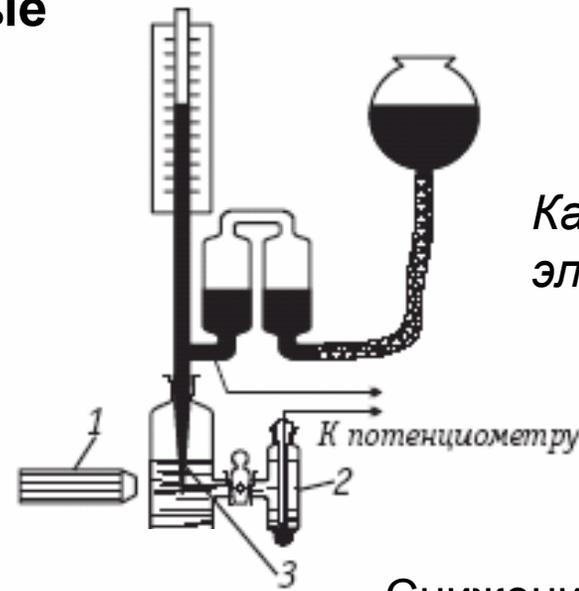
$$\frac{dE}{dt} = \frac{dU}{dt} - R \frac{dI}{dt} = v = const$$

# Электрокапиллярные кривые

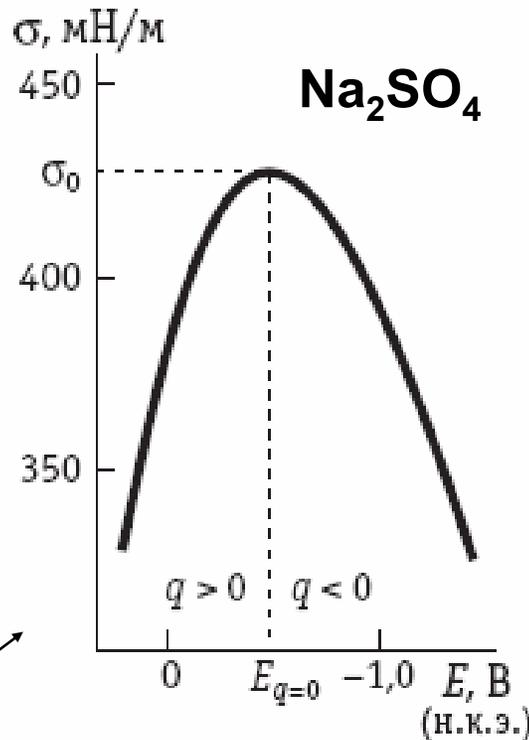
7.3



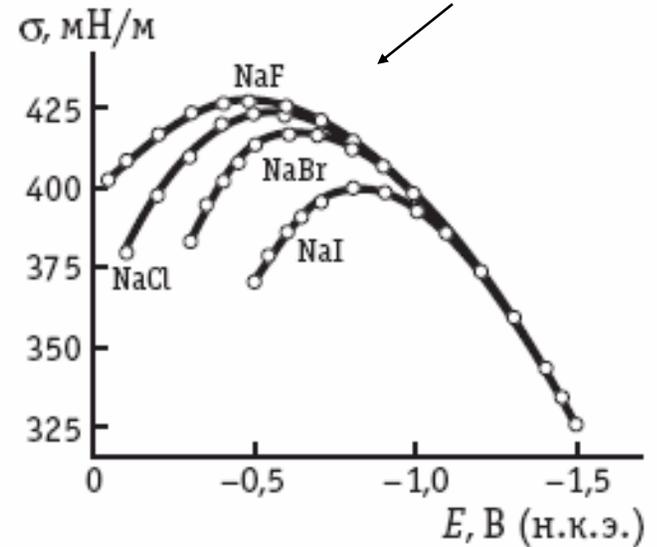
Снижение  $\sigma$  с ростом концентрации раствора (при постоянном  $E$ )



Капиллярный электрометр Гуи

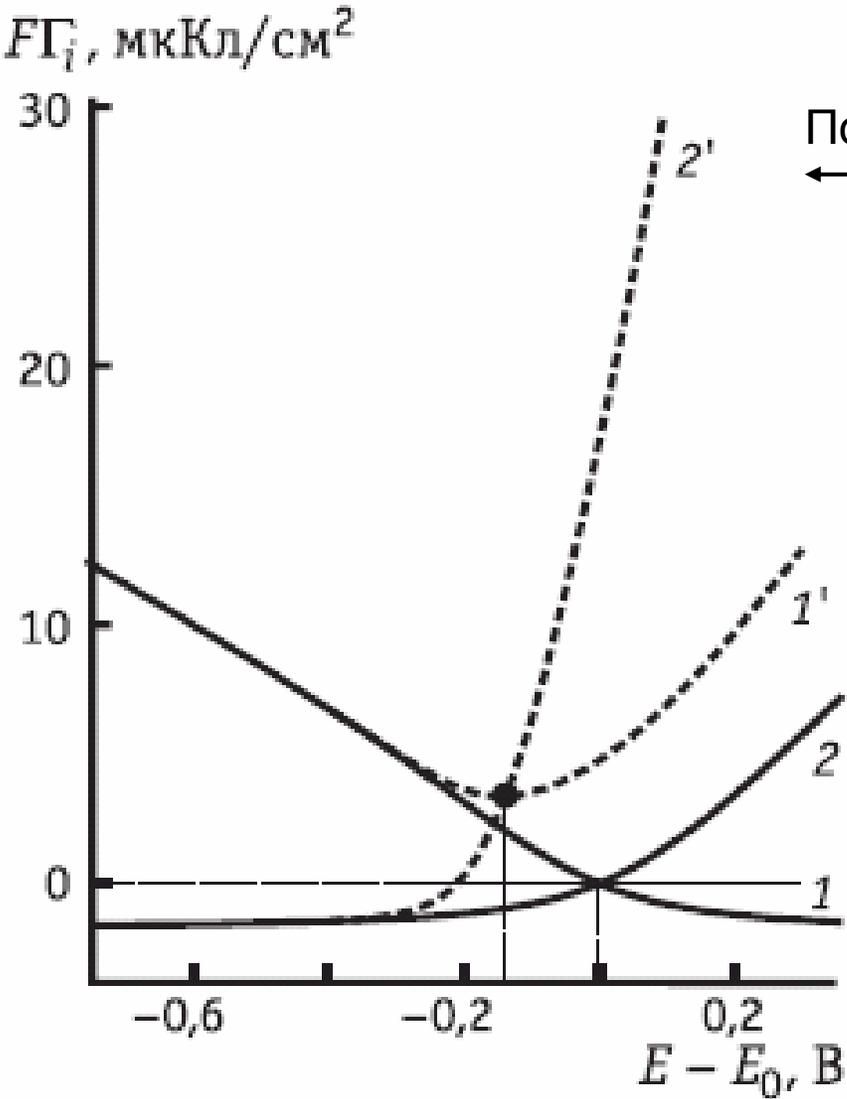


Снижение  $\sigma$  при специфической адсорбции



Асимметрия  $\sigma$  E-кривых в несимметричном электролите

# Поверхностные избытки

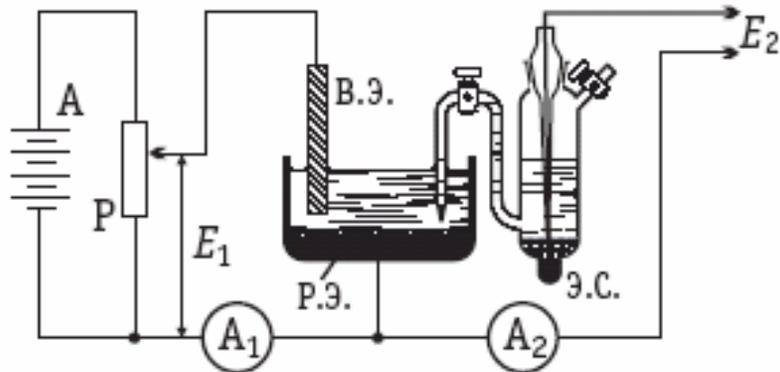


Поверхностно-активный электролит (1', 2')  
← адсорбция аниона (кривая 2')

Поверхностно-неактивный электролит  
← (1, 2)

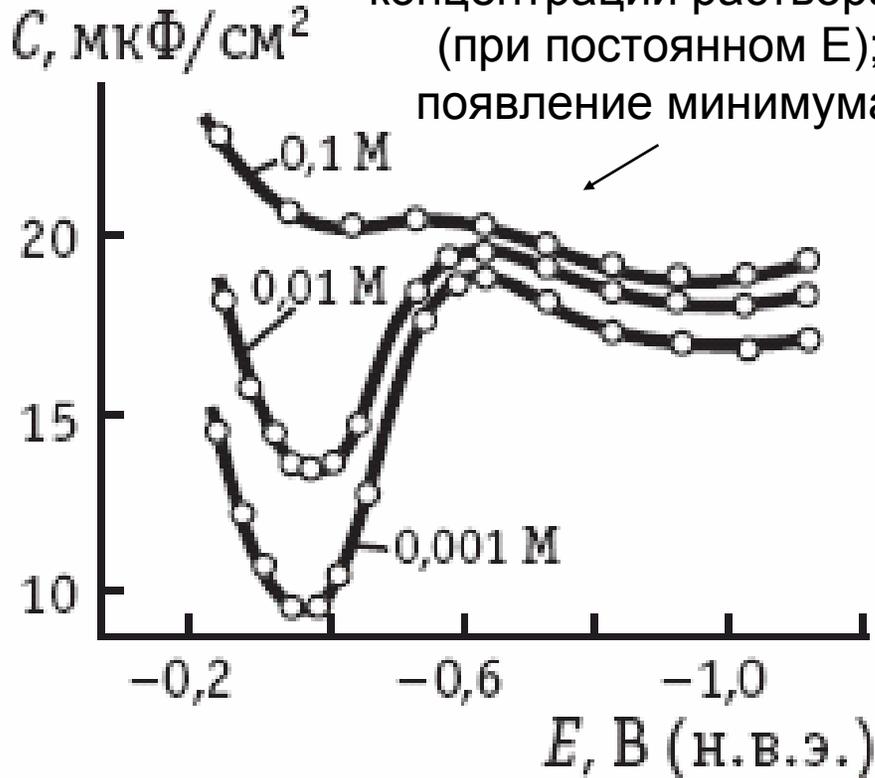
*Потенциал относительно потенциала нулевого заряда (приведенная шкала)*

7.4

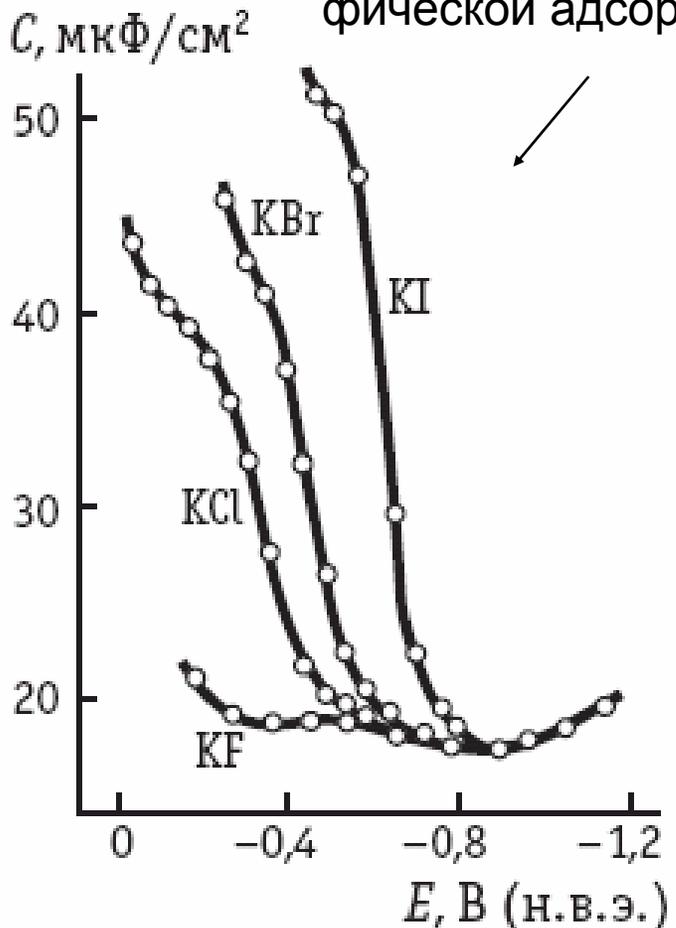


Кривые дифференциальной емкости

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



Рост  $C$  при специфической адсорбции



# 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.Гуй, 1910,

Д.Чапмен, 1913:

Точное решение для случая изменения поля только вдоль нормали к поверхности

1,1-электролит

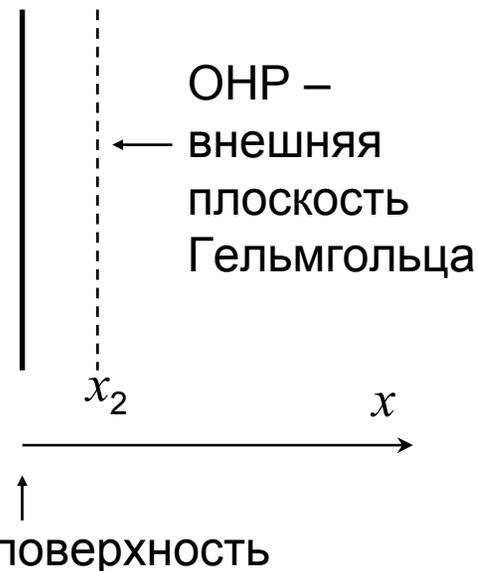
$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = -\frac{2Fc}{\varepsilon_0 \varepsilon} \operatorname{sh}\left(\frac{F\varphi}{RT}\right)$$

Уравнение Пуассона

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

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

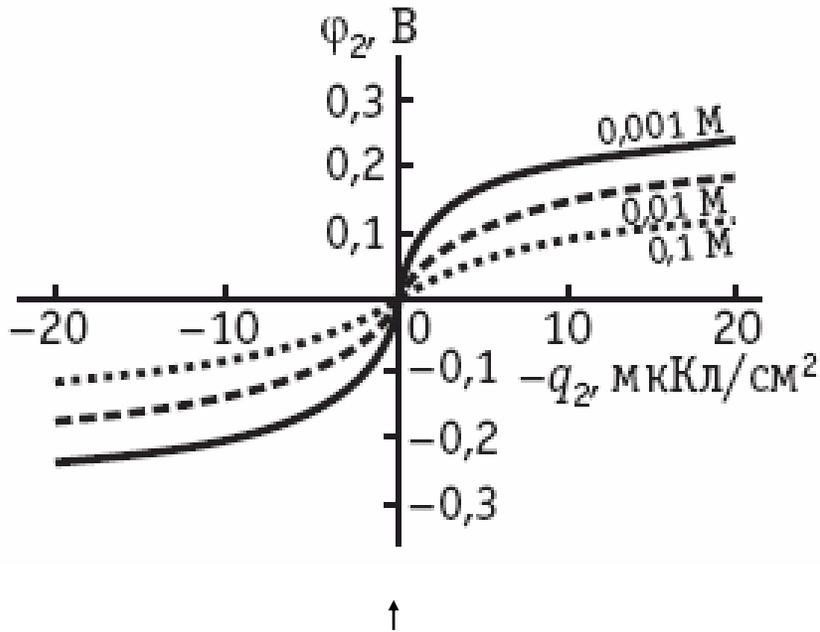
$$q = -2\sqrt{2RT\varepsilon_0\varepsilon}\sqrt{c} \operatorname{sh}\left(\frac{F\varphi_2}{2RT}\right)$$



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

$\kappa^{-1}$  - 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

# 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**

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

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

*аттракционная постоянная*

# 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

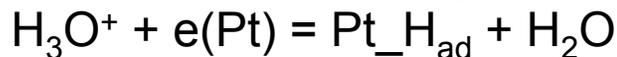
Дифференциальная электрохимическая масс-спектрометрия

Ex situ методы - вакуумно-электрохимические системы

Моделирование заряженных межфазных границ

## Совершенно поляризуемые электроды

Образование адатомов (адсорбция с переносом заряда):



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

↑                      ↑  
 полный                свободный  
 заряд                    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

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

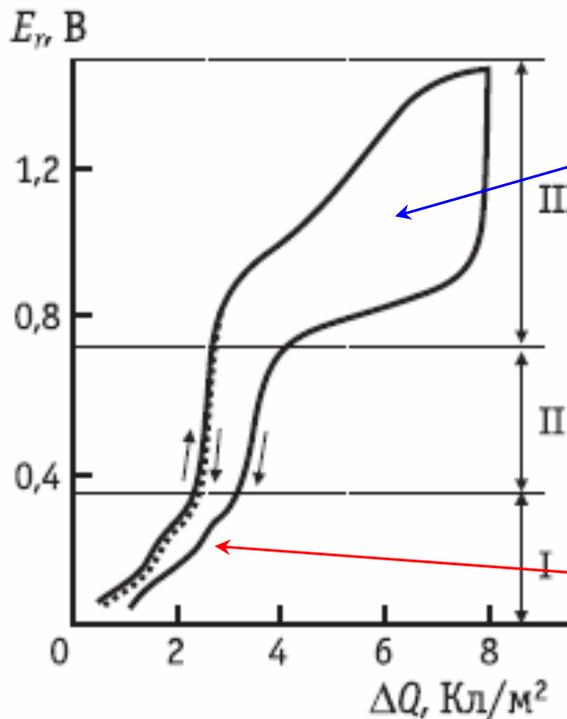
Хронопотенциометрия  
(кривые заряжения)

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

$$\longrightarrow A_i(E)$$

Поправка на заряджение  
ионного двойного слоя

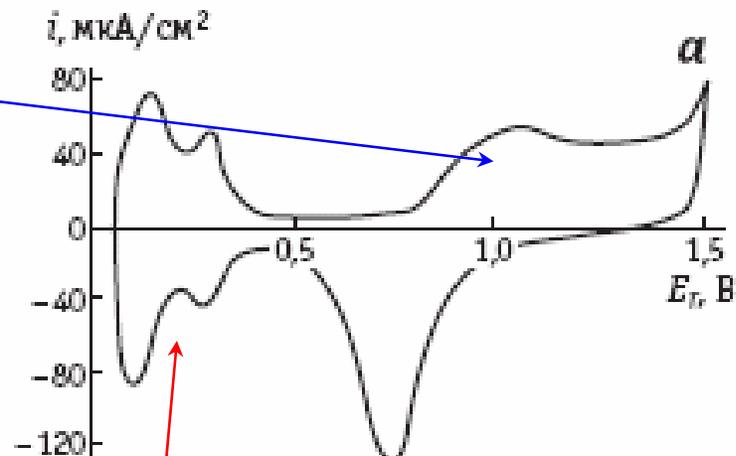
# Кривая заряжения



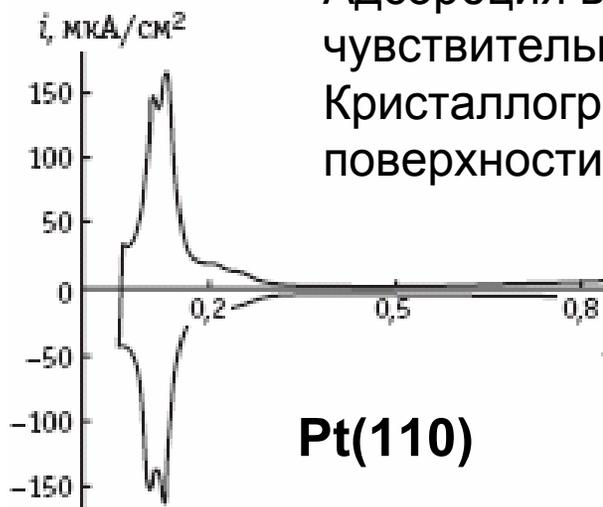
# Платиновый электрод

Адсорбция кислорода

Адсорбция водорода

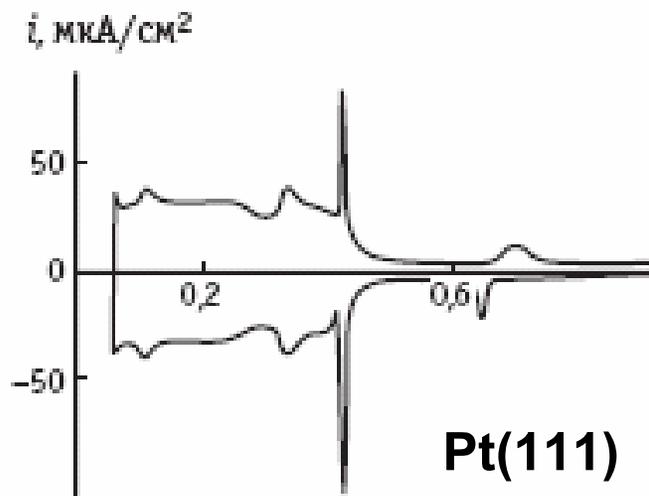


Вольтамперограмма (заряд  $\Delta Q$  можно рассчитать по площади под кривой)



Адсорбция водорода чувствительна к Кристаллографии поверхности

Pt(110)



Pt(111)

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

Оценки:

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



Изменение состава раствора в результате формирования адсорбционного слоя на  $1 \text{ см}^2$  истинной поверхности не превышает 1 наномоля



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

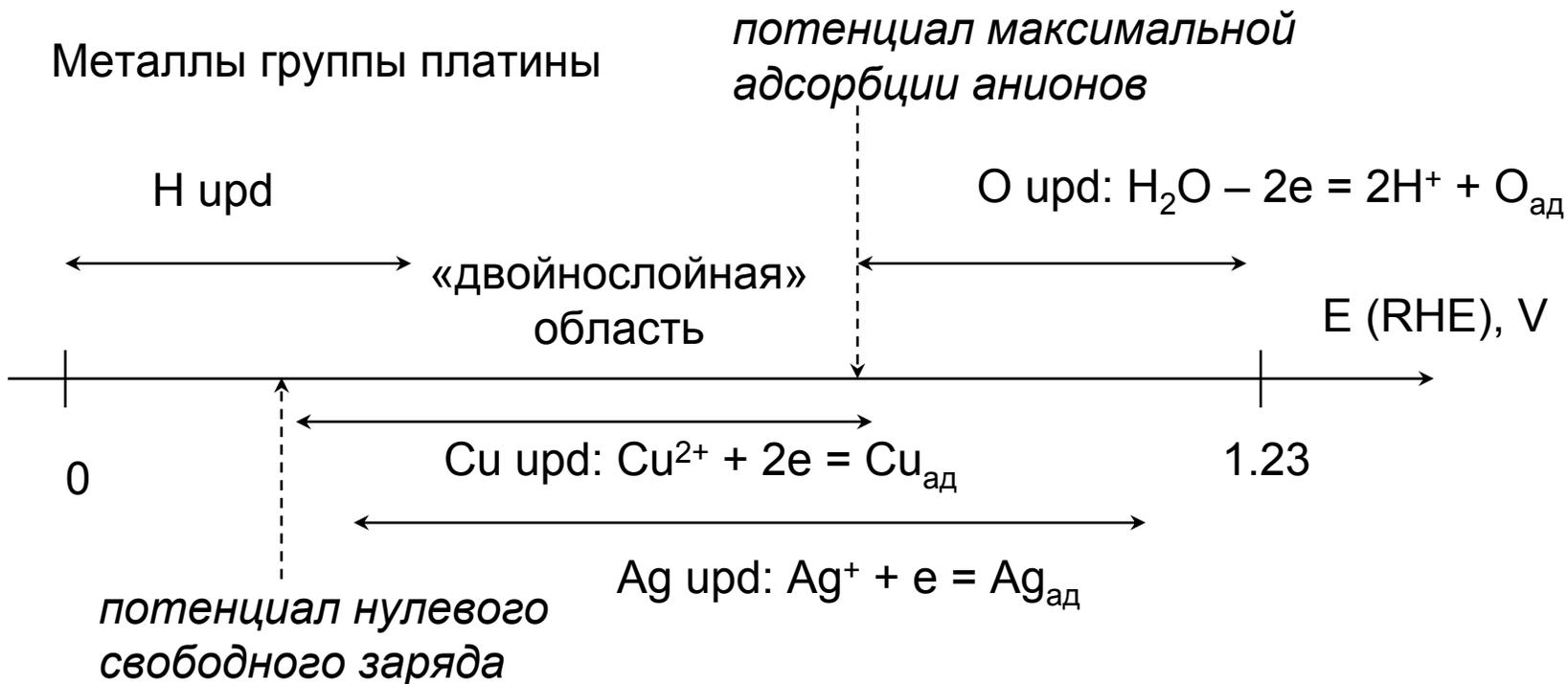
титрование

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)

## In situ оптические методы

Fourier-transformed infrared spectroscopy (FTIRS) – ИК-спектроскопия с Фурье-преобразованием

Electromodulation infrared spectroscopy (EMIRS) – с модуляцией Потенциала

Subtraction normalized infrared spectroscopy (SNIFTIRS) – с нормализацией 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  $\text{cm}^{-1}$

Видимая область  
350 – 800 нм

УФ

## 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)

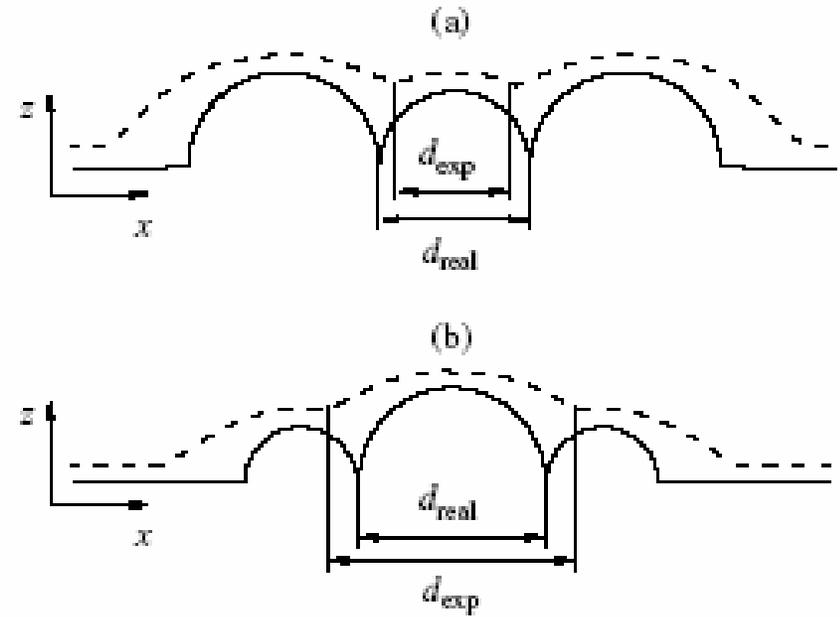
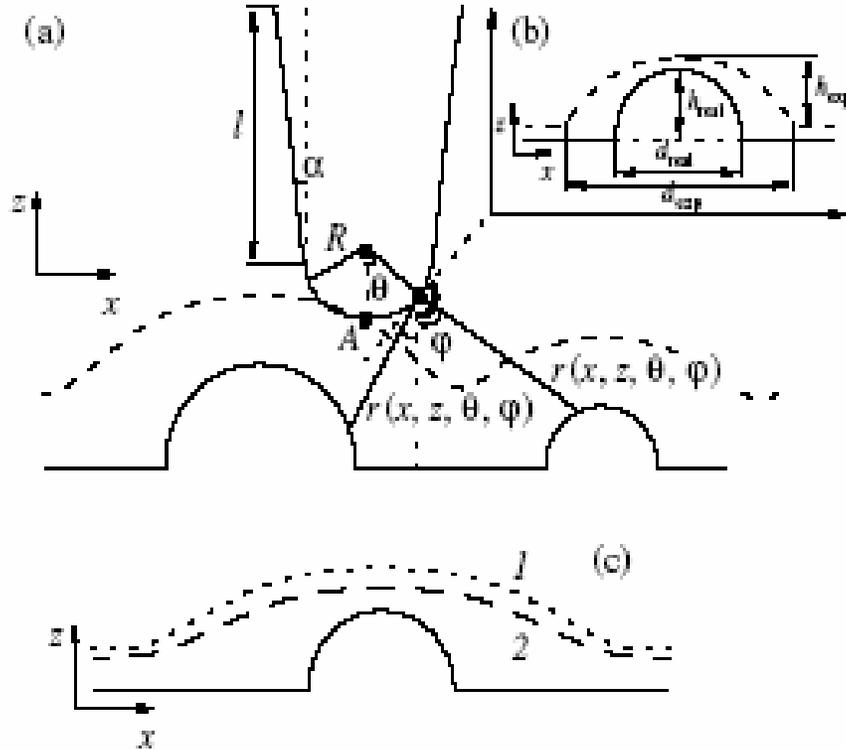
\*\*\*\*\*

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

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

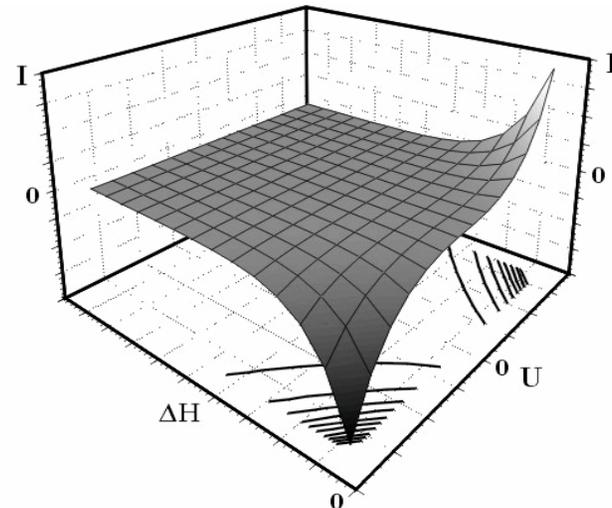
EQCM (EQCN) – electrochemical quartz crystal micro(nano)balance (кварцевое<sub>16</sub> микро- или нановзвешивание)

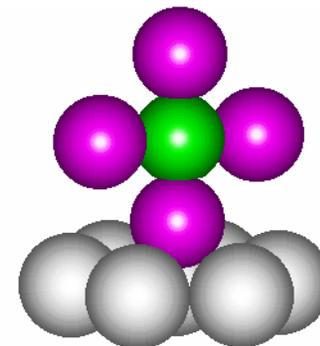
*In situ* зондовые методы при визуализации молекулярных и наноразмерных объектов: искажения (неидеальность зонда)



Туннельная спектроскопия:  
локальное определение проводимости  
в туннельном зазоре

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





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

**Marc T. M. Koper**

Кластерные модели электрода

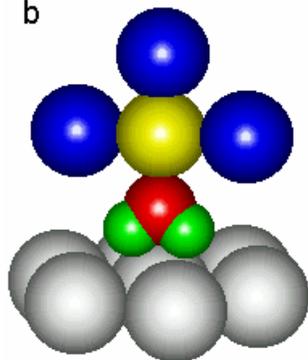
Моделирование заряда и потенциала металла

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](mailto:tsir@elch.chem.msu.ru)