Boris B. Damaskin,

Dept. of Electrochemistry,
Moscow University

Edinburgh,
August 28, 2006

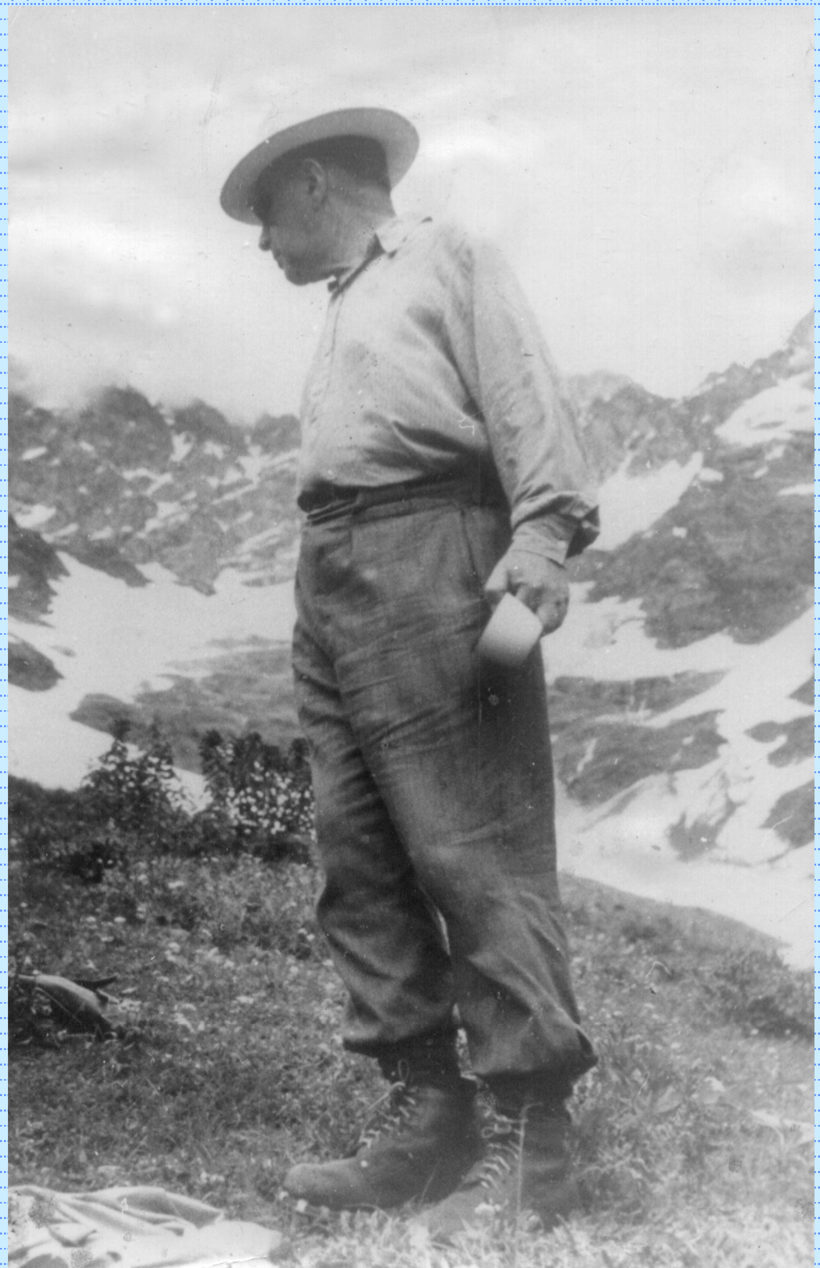
1952

Δt = 37 years

My first meeting with A.N.Frumkin

My first teacher: Dr. Ol’ga I. Vorob’eva

1951

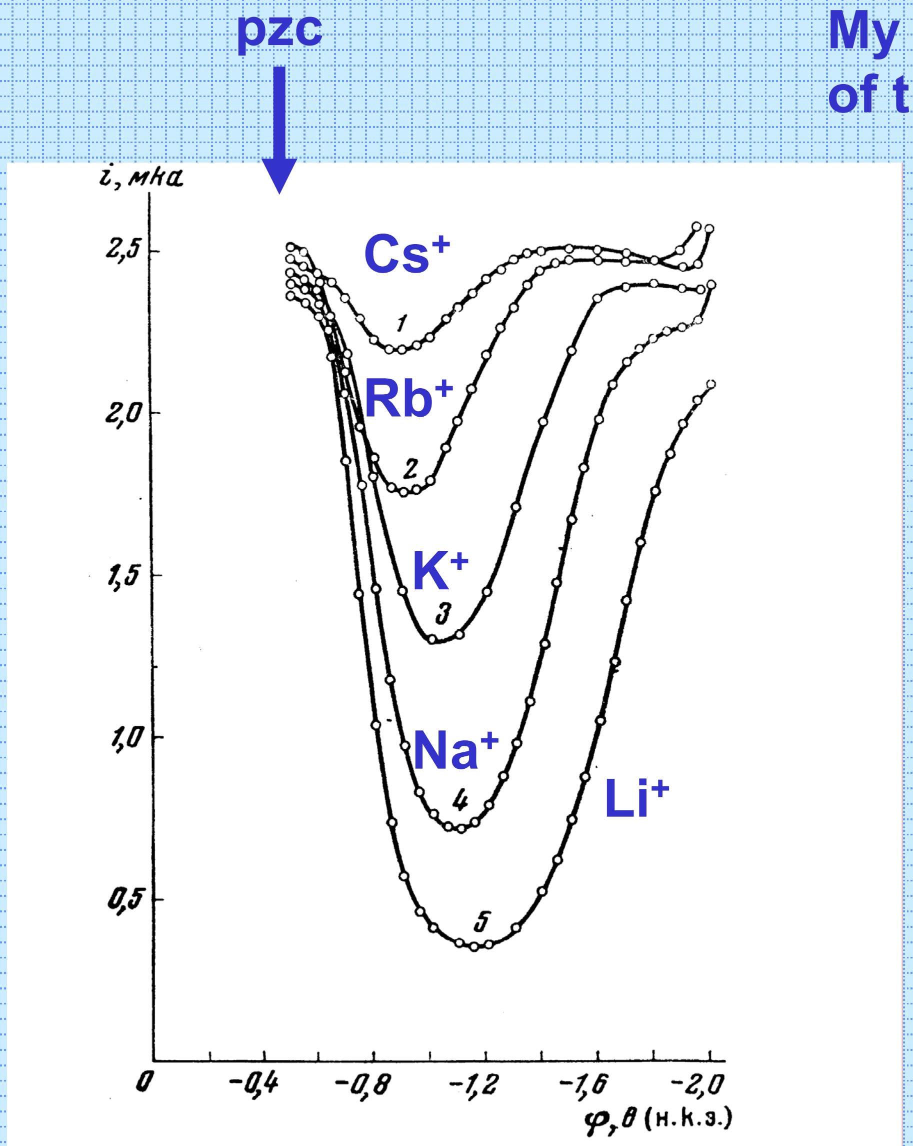


My first superviser:
Prof. Nina V.Nikolaeva-Fedorovich

Prof. Tatyana A. Kryukova

1953

My first topic, already in a new building of the Faculty of Chemistry :



Unfortunately I had no Fr^{+}…

$$S_2O_8^{2-} + 2e^- = 2SO_4^{2-}$$

Adsorption of inorganic cations

Peculiarities of weak ionic adsorption

Lectures on physical chemistry and electrochemistry in Moscow University

А. Н. ФРУМКИН, В. С. БАГОЦКИЙ, З. А. ИОФА,
Б. Н. КАБАНОВ

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

Допущено Министерством высшего образования СССР в качестве учебного пособия для государственных университетов

★

ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
1 9 5 2

сопровождалось бы большим перенапряжением. Следы мышьяка, платины и др. веществ в электролите свинцового аккумулятора являются исключительно вредными именно потому, что эти вещества снижают перенапряжение водорода на свинце, и в присутствии их большая часть химической энергии аккумулятора тратится на бесполезное выделение водорода на отрицательном электроде (саморазряд аккумулятора).

Приведенные примеры показывают, что при решении практических вопросов часто бывает полезным теми или другими путями понижать или повышать водородное перенапряжение на разных электродах. Это может быть достигнуто правильным подбором материала и состояния поверхности электрода, состава раствора и, наконец, режима электролиза—

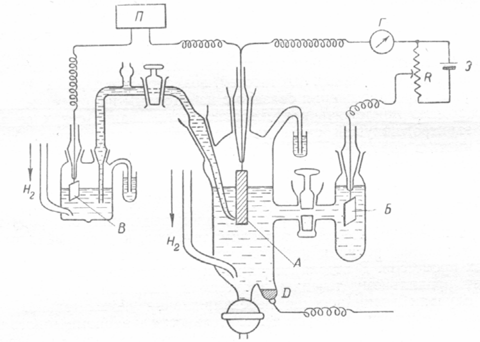


Рис. 65. Схема прибора для измерения водородного перенапряжения: *А*—исследуемый электрод, *Б*—вспомогательный электрод для поляризации, *В*—водородный электрод для измерений потенциала, *Г*—гальванометр, *D*—вспомогательный электрод для очистки раствора, *П*—потенциометр, *R*—реостат, *З*—источник тока

температуры, плотности тока и т. д. Задача эта может быть решена только на основе тщательного изучения влияния всех этих факторов в отдельности на кинетику процесса катодного выделения водорода.

Методы измерения перенапряжения сводятся к измерению потенциала электрода во время прохождения через него электрического тока. Измерения можно производить, например, по схеме, изображенной на рис. 65.

Исследуемый электрод *А* поляризуется при помощи вспомогательного электрода *Б*, т. е. через цепь, состоящую из этих двух электродов, пропускается ток от внешнего источника *З*. При изучении процесса восстановления ионов водорода изучаемый электрод включается катодом. Сила тока регулируется реостатом *R* и отсчитывается при помощи амперметра или гальванометра *Г*. Потенциал φ_A электрода *А* не может быть измерен по отношению к вспомогательному электроду *Б*, так как при прохождении тока потенциал этого электрода также смещается. По этой причине потенциал φ_A определяется при помощи второго вспомогательного электрода *В*, через который ток не проходит и потенциал которого поэтому остается постоянным. Разность потенциалов $\varphi_A - \varphi_B$ может быть измерена

122

Professor Alexander N. Frumkin

A.N. Frumkin, V.S.Bagotsky, Z.A.Iofa, B.N.Kabanov, Kinetics of the Electrode Processes,

Moscow, 1952

A.N. Frumkin, V.S.Bagotsky, Z.A.Iofa, B.N.Kabanov,
Kinetics of the Electrode Processes,
Moscow, 1952

Our textbooks in Electrochemistry

Translated to Chinese, Portugal, and Spanish

Fast progress of electrochemistry in China ?

Three famous soviet scientists answer the student's question:

Mandel'shtam: Sorry, I gave you poor explanation, I shall propose something more simple and transparent;

Landau: If you are such a fool, I can repeat once again;

Frumkin: I do not understand how one can not understand it!

We were happy to become electrochemists during the period of active interest to adsorption phenomena at electrochemical interface….

R.Parsons,

J.O'M. Bockris,

other people of this fantastic generation….


Prague 1968

A favorite technique: differential capacity

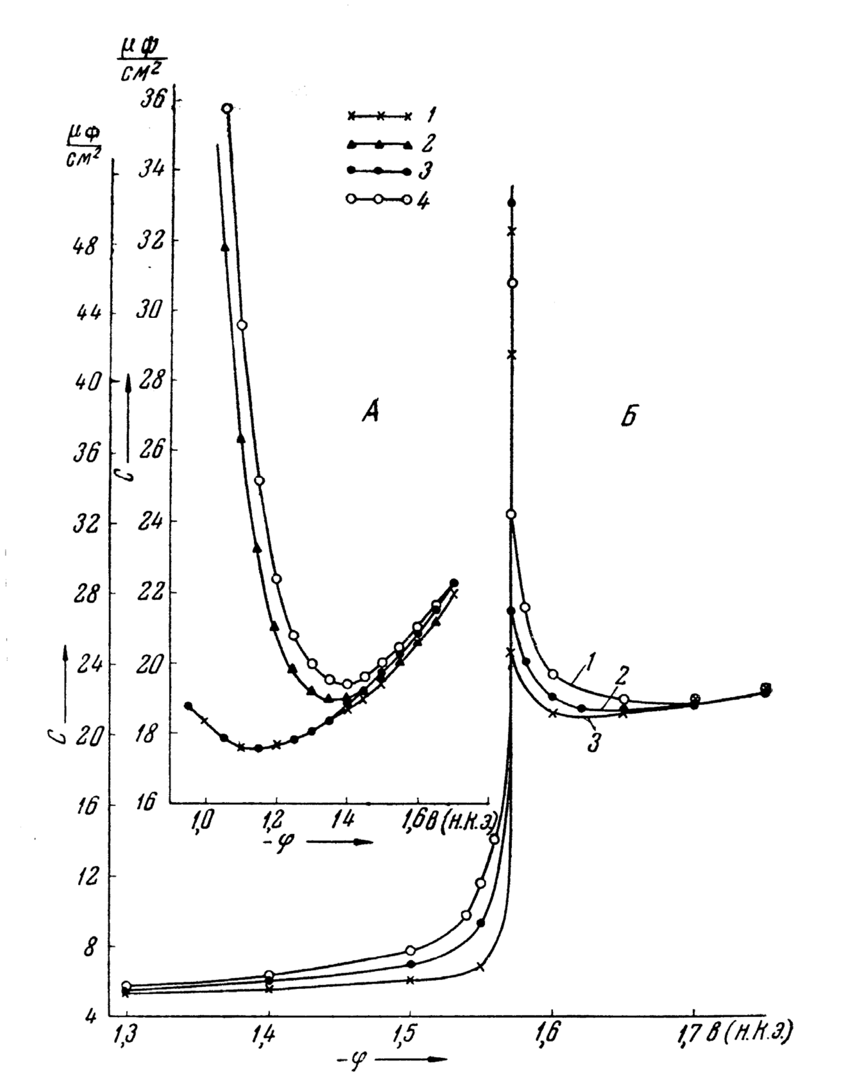
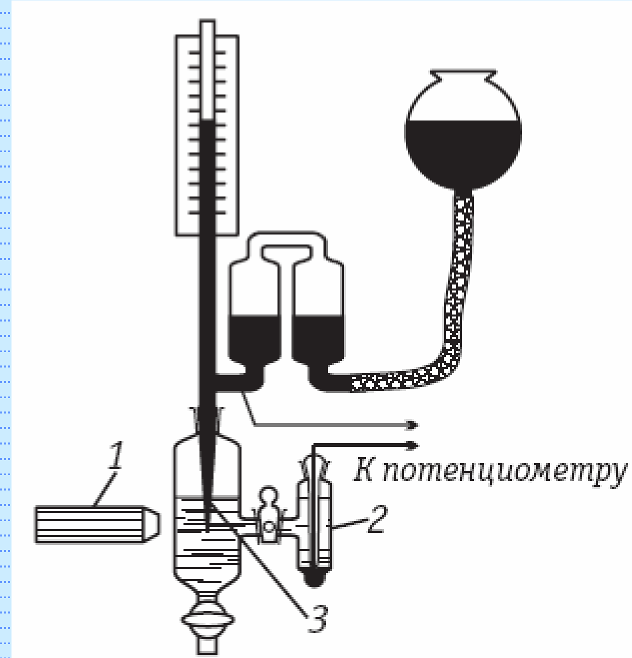
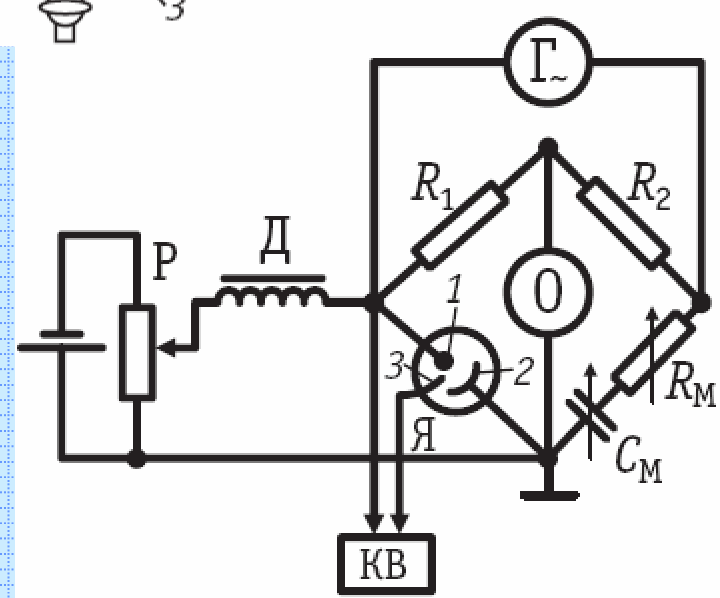


Рис. 2. Кривые дифференциальной емкости. *А* — в растворах



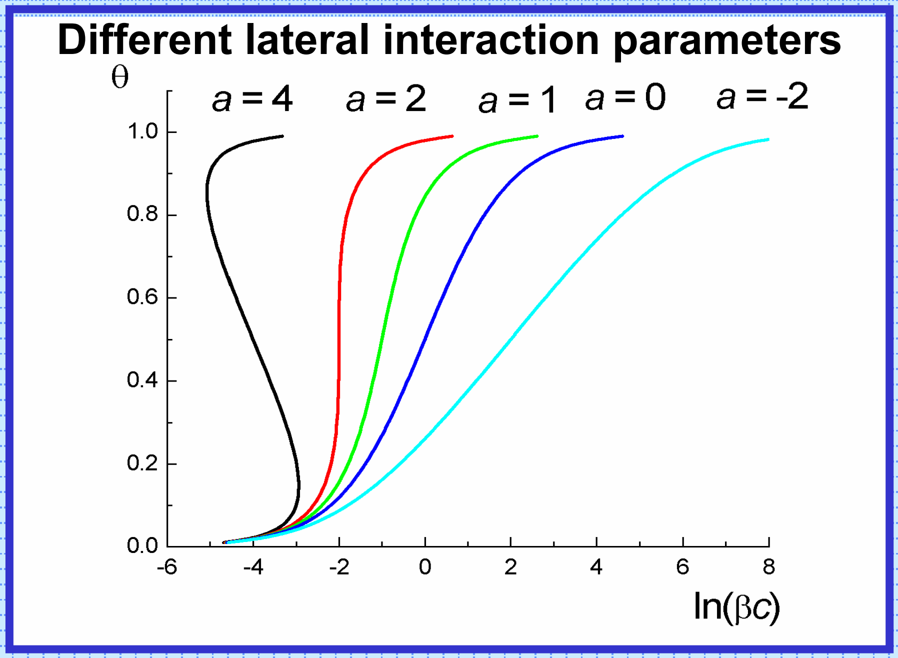


Fortunately I had La(III)…

• Frumkin adsorption isotherm

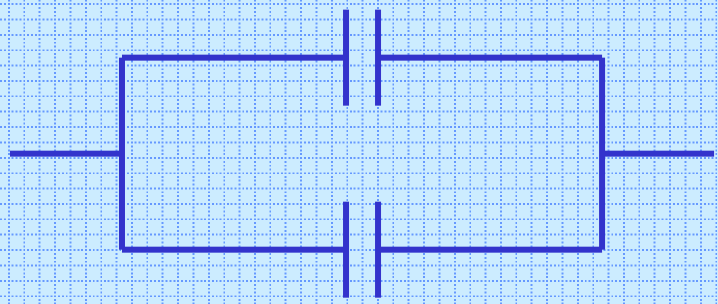
$$\beta c = \frac{\theta}{1\text{-}\theta}\exp(\text{-}2a\theta) \qquad \textbf{(1)}$$

c - bulk concentration of organic substance;
θ- coverage of the electrode surface with organic substance;
β- adsorption equilibrium constant
a - parameter of lateral interaction



Model of two parallel capacitors

- Scheme



- Electrode charge density

$$\sigma = \sigma_0(1-\theta) + C_1\theta(E_0 - E_\mathrm{N}) \qquad \textbf{(2)}$$

E_o – electrode potential related to potential of zero charge (PZC) in the surface-inactive electrolyte;

E_N – shift of PZC when switching from $\theta = 0$ to $\theta = 1$;

$$\sigma_0 = \int_0^{E_0} C_0 dE$$

Model of two parallel capacitors

- Approximate Gibbs equation:

$$d\gamma = -\sigma dE - RT\Gamma d\ln c \qquad \textbf{(3)}$$

- Expression for $\ln\beta$ as a function of E_0 :

$$\ln\beta = \ln\beta_0 - \frac{\Delta\gamma_0 + C_1E_0(E_N - E_0/2)}{RT\Gamma_m} \qquad \textbf{(4)}$$

$$\Delta\gamma_0 = \int_0^{E_0} \sigma_0 dE$$

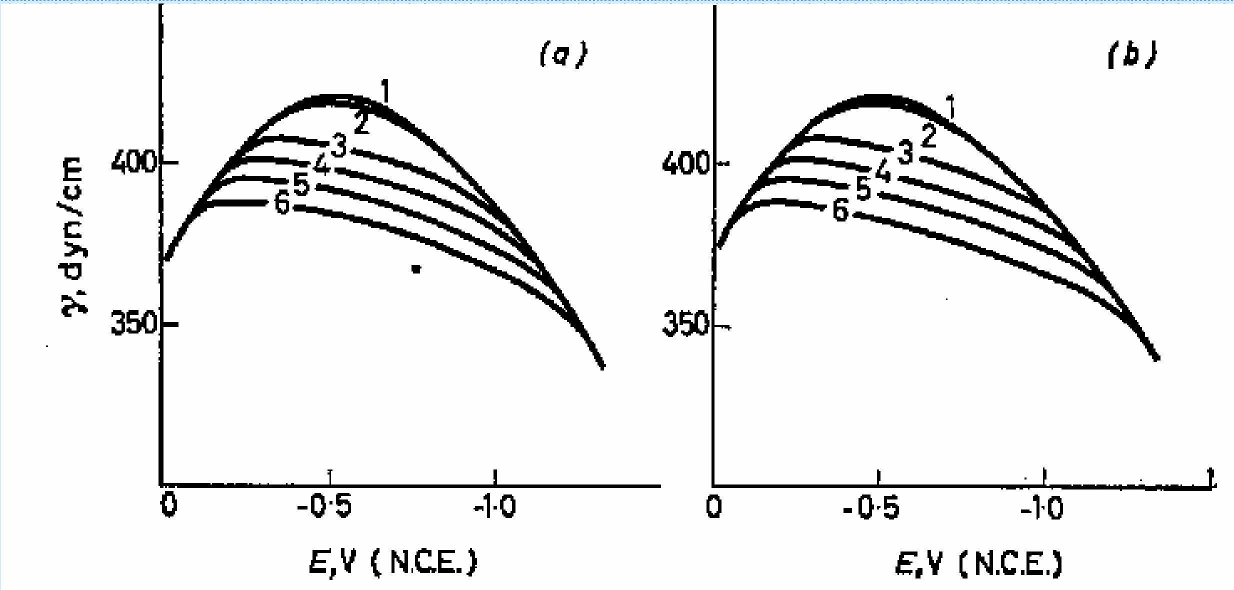
decrease of surface tension in supporting solution caused by deviation of potential from PZC

- Decrease of surface tension due to adsorption of organic molecules at E_0 = const:

$$\Delta\gamma = -RT\Gamma_m[\ln(1-\theta) + a\theta^2] \qquad \textbf{(5)}$$

Electrocapillary curves of a mercury electrode in 1M NaCl solutions containing *tret-pentanol additives*:

1 - *0*; 2 - *0.01*; 3 -*0.05*; 4 - *0.1*; 5 - *0.2*; 6 - *0.4* M



Experimental data

Calculated

Starting from 1960

Frumkin's theory for interpreting differential capacity curves in solutions of aliphatic compounds

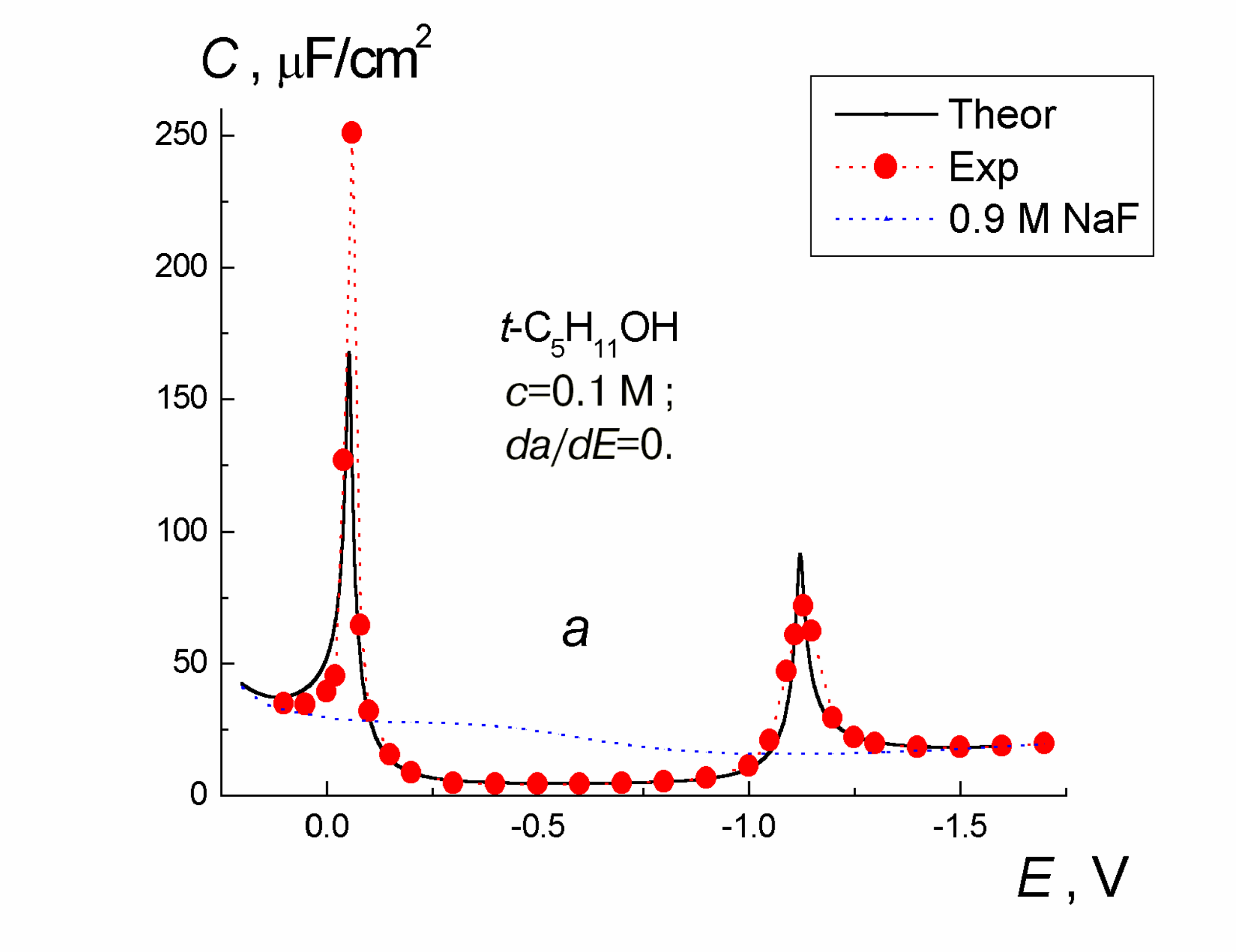
Five adsorption parameters (β_0, a , Γ_m , C_1 , E_N)

- **C_0,E_0-curve in surface-inactive electrolyte solution**
- **Equations shown above**

expression for equilibrium differential capacity can be derived:

$$C = C_0(1-\theta) + C_1\theta + \frac{[\sigma_0 + C_1(E_N - E_0)]^2\theta(1-\theta)}{RT\Gamma_m[1-2a\theta(1-\theta)]} \qquad \textbf{(6)}$$

Experimental and simulated differential capacity curves, a=const



Lateral interaction parameter ("attraction coefficient") vs. electrode potential

For an arbitrary dependence of a on E:

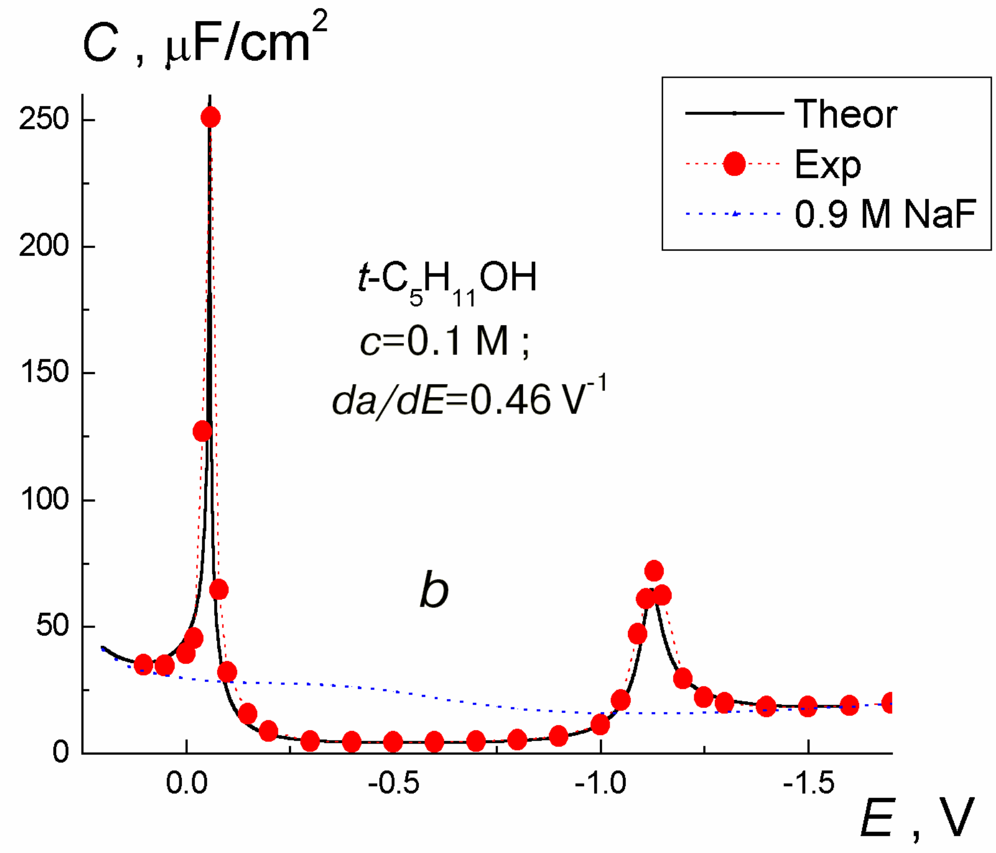
$$\ln\beta = \ln\beta_0 - \frac{\Delta\gamma_0 + C_1 E_0 (E_\mathrm{N} - E_0/2)}{RT\Gamma_\mathrm{m}} + (a_0 - a) \quad \mathbf{(7)}$$

$$C = C_0(1-\theta) + C_1\theta - RT\Gamma_\mathrm{m} a''\theta(1-\theta) + \frac{[\sigma_0 + C_1(E_\mathrm{N} - E_0) + RT\Gamma_\mathrm{m} a'(1-2\theta)]^2\,\theta(1-\theta)}{RT\Gamma_\mathrm{m}[1-2a\theta(1-\theta)]}$$

(8)

where $a_0 = a(E_0 = 0)$; $a' = da/dE$; $a'' = d^2a/dE^2$

Experimental and simulated differential capacity curves: linear a, E - dependence



Beyond the model of two parallel capacitors

- **Parsons' model**

$$E_0 = \frac{\sigma}{C_0}(1-\theta) + \left(E_{\mathrm{N}} + \frac{\sigma}{C_1} \right)\theta \qquad \textbf{(9)}$$

- **Hansen's model**

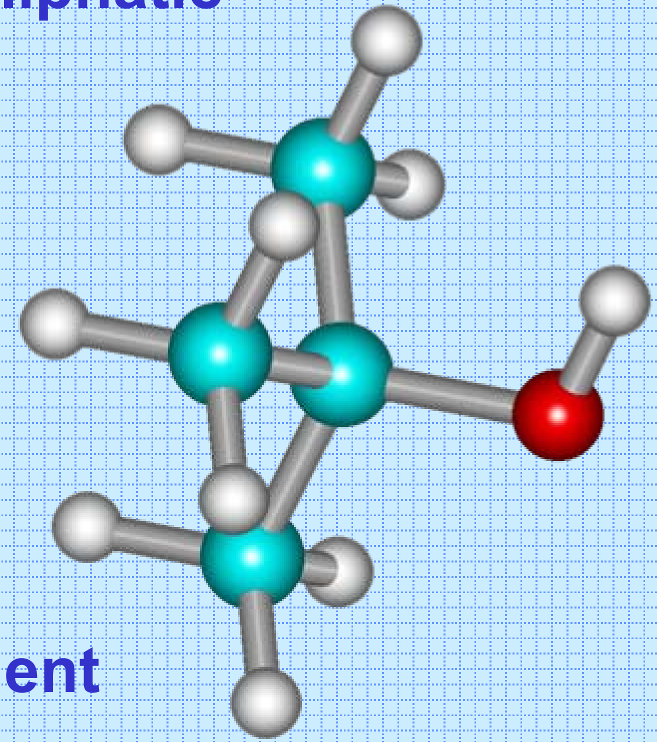
$$\sigma = (E_0 - E_{\mathrm{N}}\theta)[C_0(1-\theta) + C_1\theta] \qquad \textbf{(10)}$$

Generalization

$$\sigma = \frac{[C_0(1-\theta) + nC_1\theta]E_0 - nC_1E_N[k(1-\theta)+\theta]\theta}{1 + n\theta - \theta} \qquad \textbf{(11)}$$

Frumkin's model	Parsons' model	Hansen's model
$n = k = 1$	$n = C_0/C_1$; $k = 1$	$n = 1$; $k = C_0/C_1$

Parameters n and k for aliphatic compounds



- <u>graphical analysis</u>:
- parameter n : 0.60 - 1.45
- parameter k : 0.21 - 1.20
- <u>regression analysis</u>:
- n =1 gives satisfactory agreement
- parameter k : 0.69 - 1.92

Summary of 50-60ties period

Initiated by A.N.Frumkin

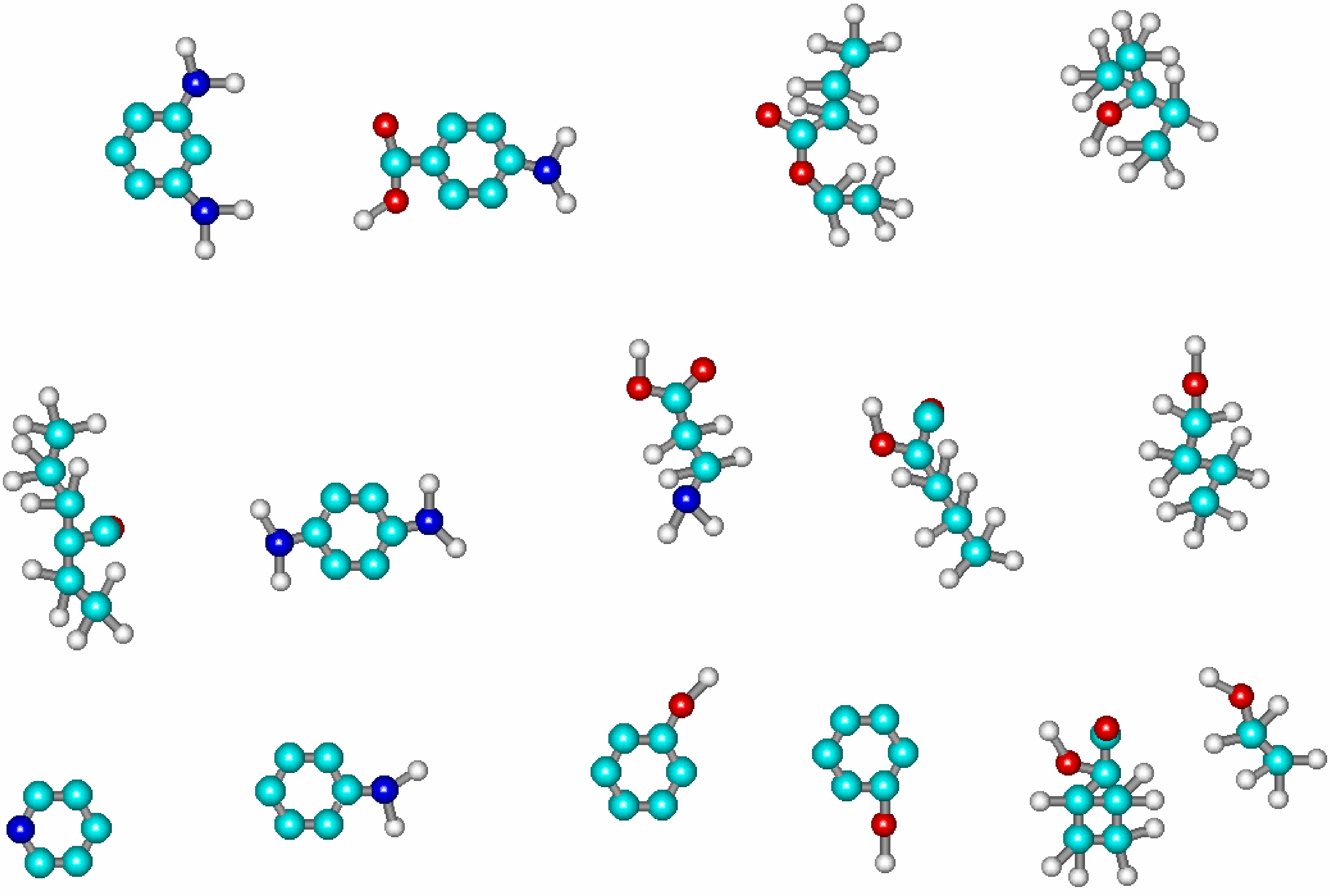
B.B. Damaskin, O.A. Petrii, V.V. Batrakov, Adsorption of Organic Compounds on Electrodes, New York, Plenum Press, 1971. 499 p. [In Russian: Moscow, Nauka, 1968; In German: Berlin, Akad. Verlag, 1975].

Translation edited by R.Parsons

Translation edited by K.Schwabe

Sorry for the quality of our old film…

Professor Frumkin and his fox-terrier Foma



Types of molecules we adsorbed (and enjoyed)

Coadsorption of two solution components. Combination of two mixed Frumkin isotherms

$$\sigma = \sigma_0(1-\theta_1-\theta_2) + C_1\theta_1(E_0-E_{N1}) + C_2\theta_2(E_0-E_{N2}) \quad \textbf{(12)}$$

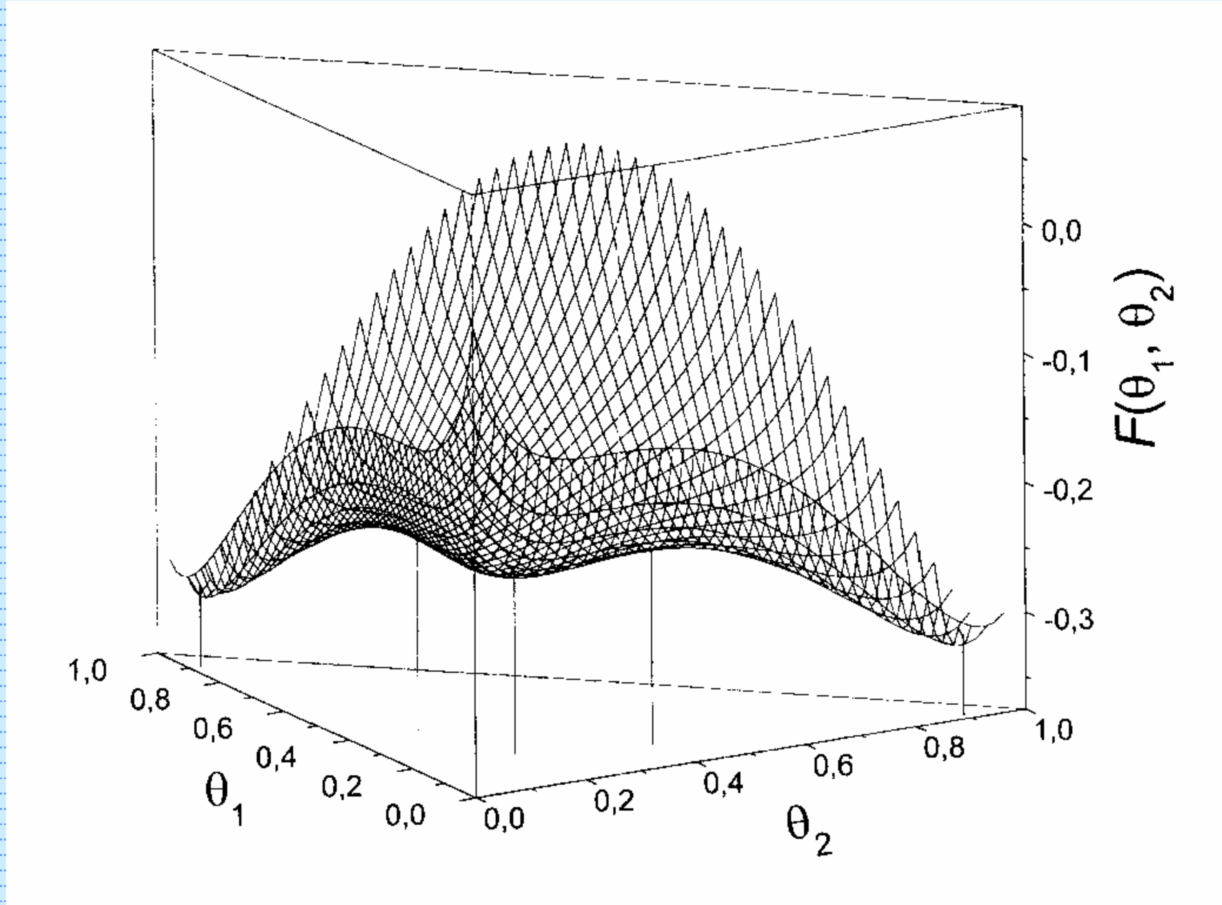
$$\beta_1 c_1 = \frac{\theta_1}{n_1\left(1-\theta_1-\theta_2\right)^{n_1}} \exp\left(-2n_1 a_{11}\theta_1 - 2n_1 a_{12}\theta_2\right) \quad \textbf{(13a)}$$

$$\beta_2 c_2 = \frac{\theta_2}{n_2\left(1-\theta_1-\theta_2\right)^{n_2}} \exp\left(-2n_2 a_{22}\theta_2 - 2n_2 a_{12}\theta_1\right) \quad \textbf{(13b)}$$

One of the simplest equations in my life

$$F(\theta_1,\theta_2)=\frac{\Delta G}{RT\Gamma_{\mathrm{m}}}=-a_{11}\theta_1^2-a_{22}\theta_2^2-2a_{12}\theta_1\theta_2+\frac{\theta_1}{n_1}\ln\left(\frac{\theta_1}{n_1\beta_1c_1}\right)+ \qquad \textbf{(14)}$$

$$\frac{\theta_2}{n_2}\ln\left(\frac{\theta_2}{n_2\beta_2c_2}\right)+(1-\theta_1-\theta_2)\ln(1-\theta_1-\theta_2)+\frac{\theta_1(n_1-1)}{n_1}+\frac{\theta_2(n_2-1)}{n_2}$$



$$p_1 = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \theta_1^2} \right)_{\theta_2} = \frac{1}{n_1 \theta_1} + \frac{1}{1 - \theta_1 - \theta_2} - 2a_{11} \; , \qquad \textbf{(15a)}$$

$$p_2 = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \theta_2^2} \right)_{\theta_1} = \frac{1}{n_2 \theta_2} + \frac{1}{1 - \theta_1 - \theta_2} - 2a_{22} \; . \qquad \textbf{(15b)}$$

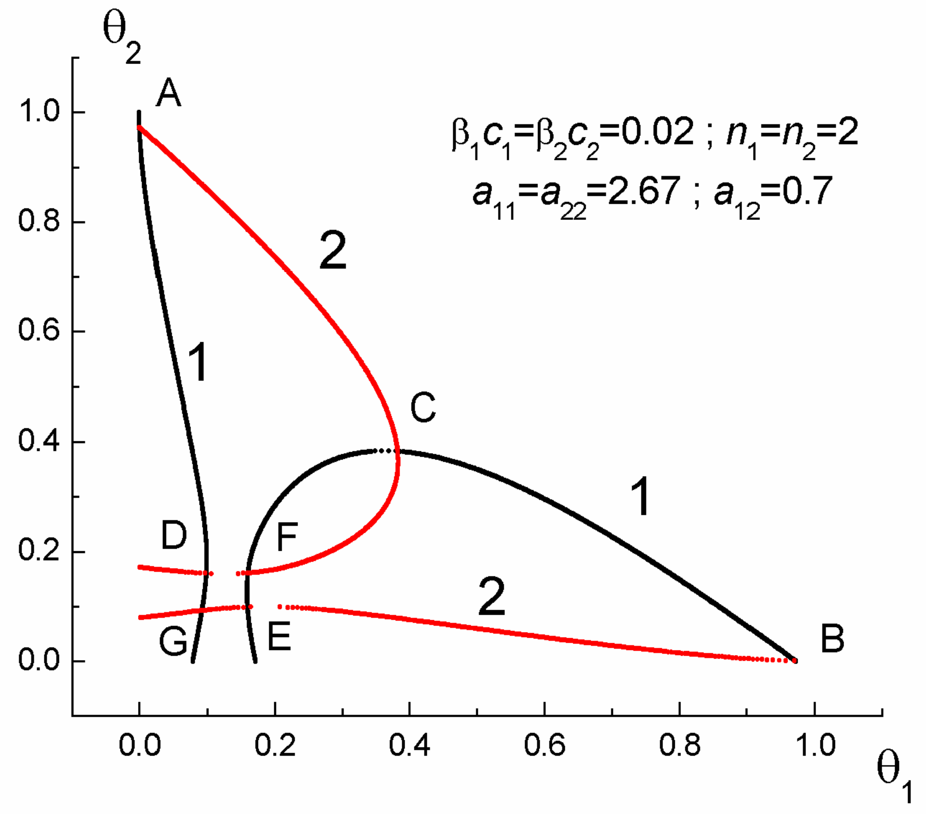
***<u>Conditions of extremum</u>*:**

$p_1 > 0, p_2 > 0$ - minimum

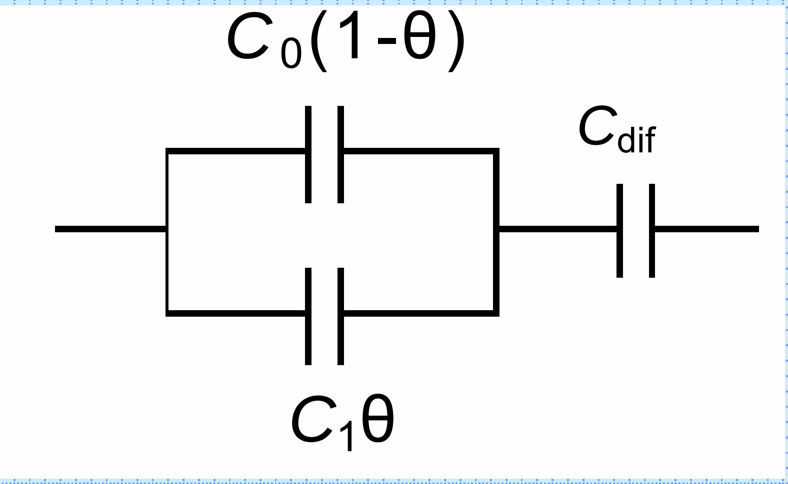
$p_1 < 0, p_2 < 0$ - maximum

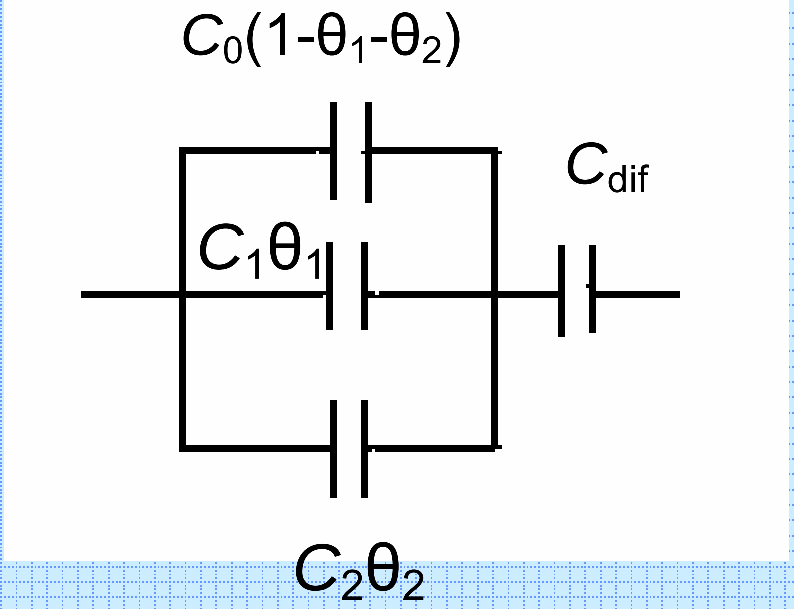
$p_1 > 0, p_2 < 0$ or $p_1 < 0, p_2 > 0$: saddle point

θ_2, θ_1 relartionships corresponding to two equations of mixed Frumkin isotherms



Models of two and three parallel capacitors taking into account diffuse part of the electrical double layer





The most important applications

- Diluted electrolyte solutions.

- Ionic adsorption decreasing double layer capacity (systems like xc NaA + $(1-x)c$ NaF).

- Coadsorption of neutral organic molecules and surface active anions (like bromide)

Further development of the theory of adsorption of ions and organic molecules on electrodes suggests transition to molecular models.
However, I would like to point out that conclusions of molecular models should not contradict phenomenological models I just talked about.

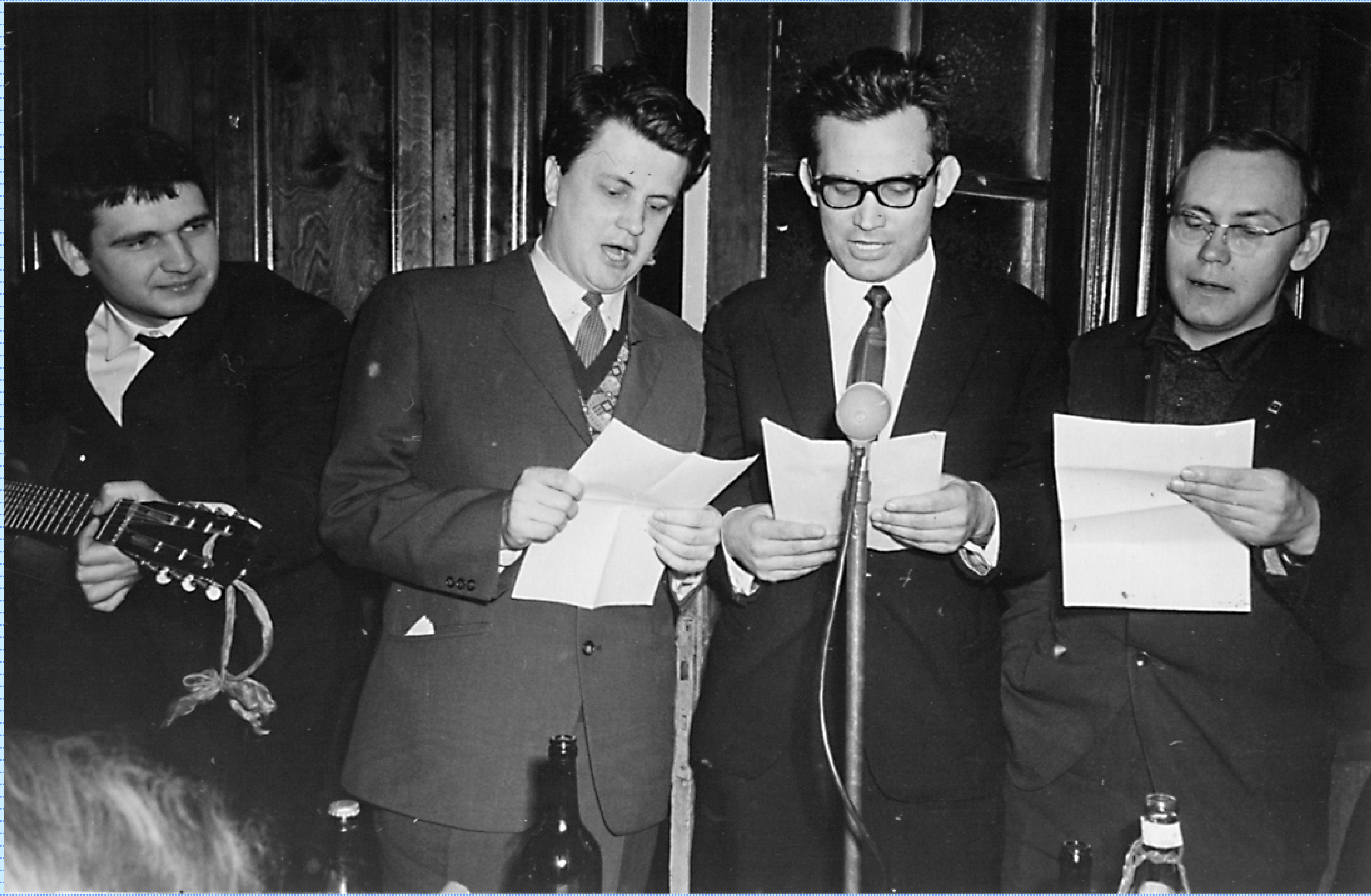
The longer I live the more I see that I am never wrong about anything, and that all the pains that I have so humbly taken to verify my notions have only wasted my time.

George Bernard Shaw

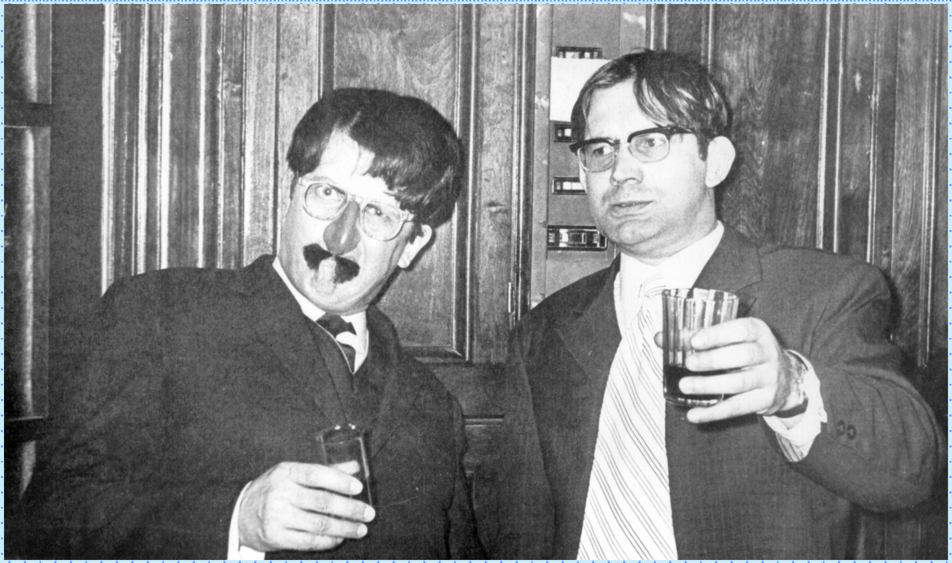
I was always happy to work with active and creative people, especially women

Our atmosphere

1965. Presentation of Frumkin portrait (attributed to Picasso)



Less scientific events at the Department




PRESENT