

# Совершенно поляризуемые электроды. Физические методы исследования

Адсорбция с переносом заряда, адатомы

Соадсорбция ионов и атомов

Потенциалы нулевого полного и свободного заряда

Необратимая адсорбция (на примере алкан-толов)

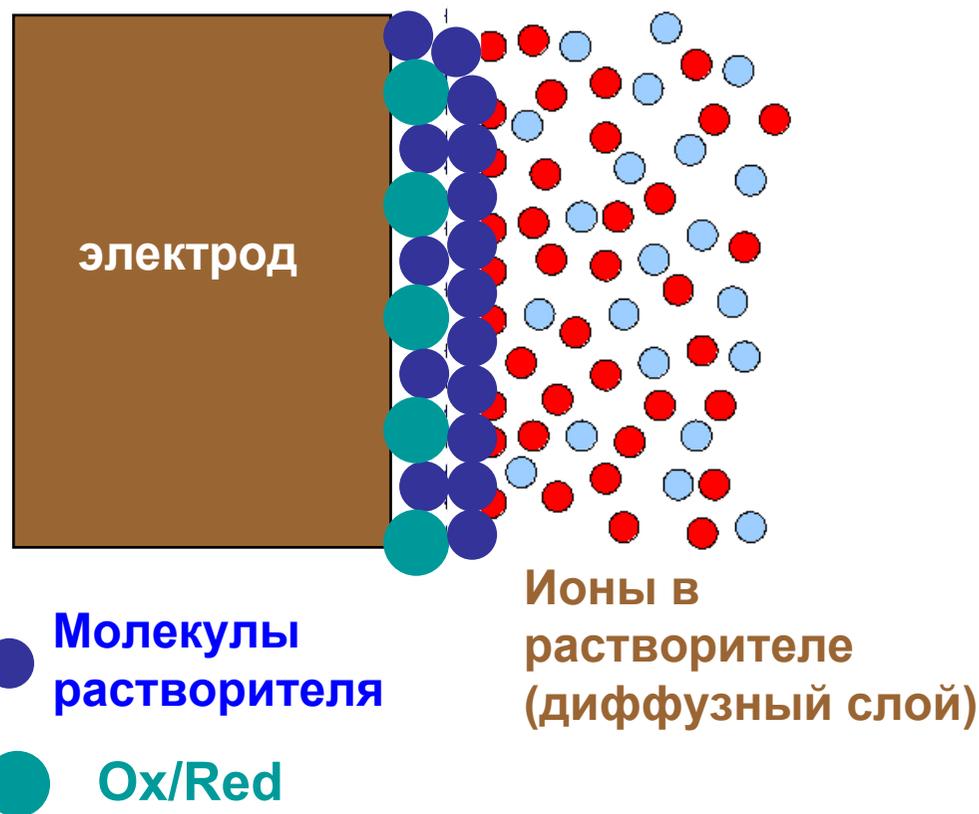
*Приложения:* «двойнослойные» конденсаторы

# 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	$\Delta Q = \text{const} g$	$\longrightarrow A_i(E)$  Поправка на заряджение ионного двойного слоя
Хронопотенциометрия (кривые заряжения)	$\Delta Q = I g$	

## 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<sup>2</sup>;

- полный заряд *совершенно поляризуемого* электрода может изменяться на 200-400 мкКл/см<sup>2</sup>



Изменение состава раствора в результате формирования адсорбционного слоя на 1 см<sup>2</sup> истинной поверхности не превышает 1 наномоля

*Метод  
радиоактивных  
индикаторов*



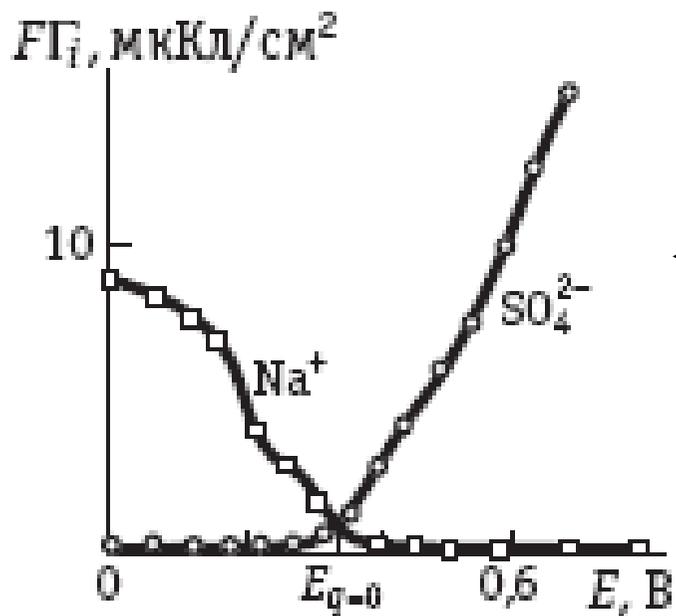
Прямое определение адсорбции возможно на электродах с развитой поверхностью из малого объема раствора

титрование

спектрофотометрия

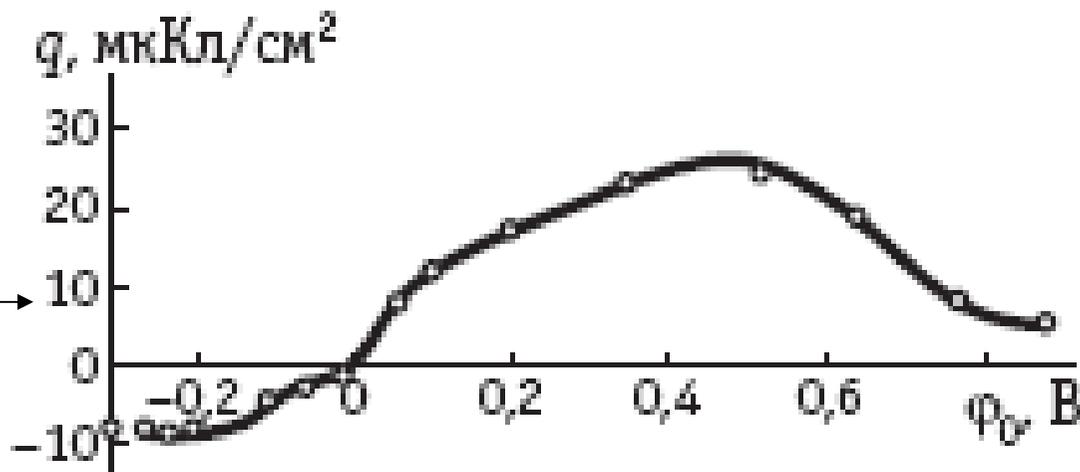
электропроводность

# Адсорбция ионов – свободный заряд



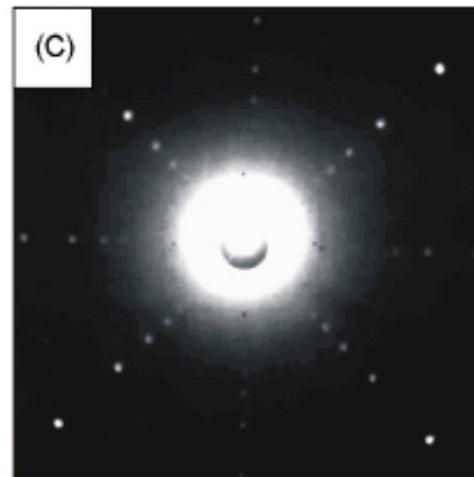
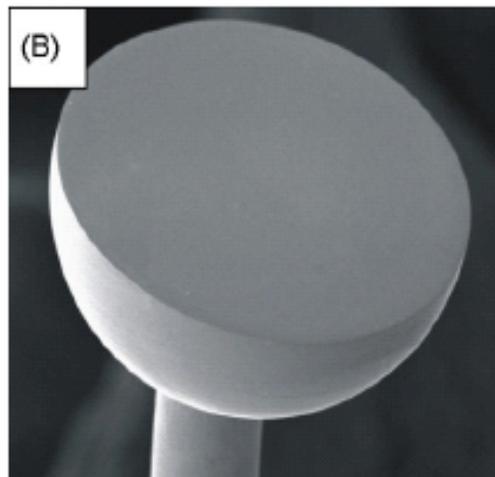
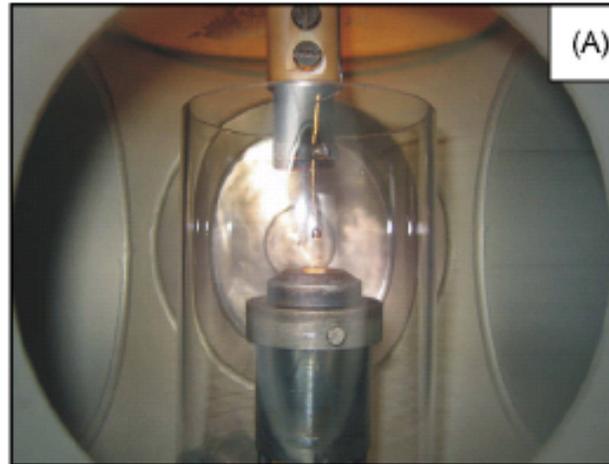
← Метод радиоактивных индикаторов

Адсорбционный метод →



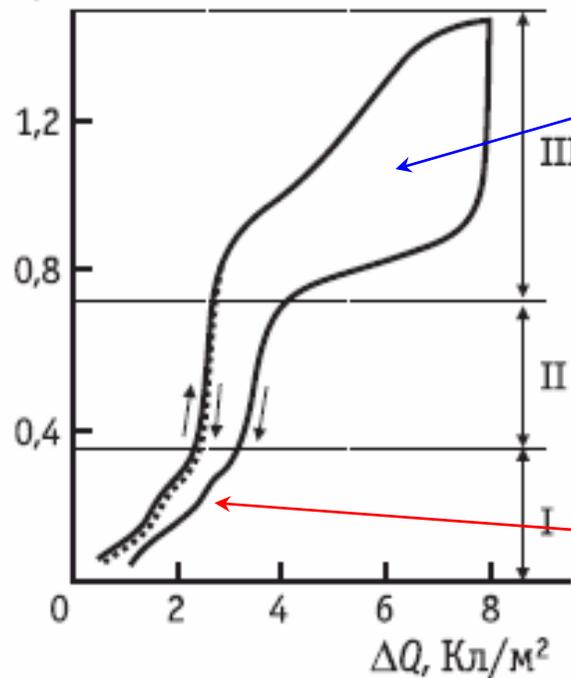
# Монокристаллические электроды

Получение: метод J. Clavilier



# Кривая заряжения

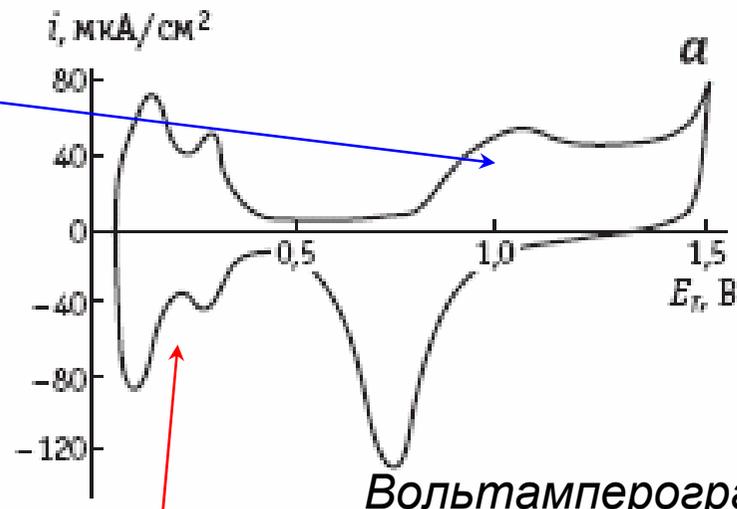
$E_r, V$



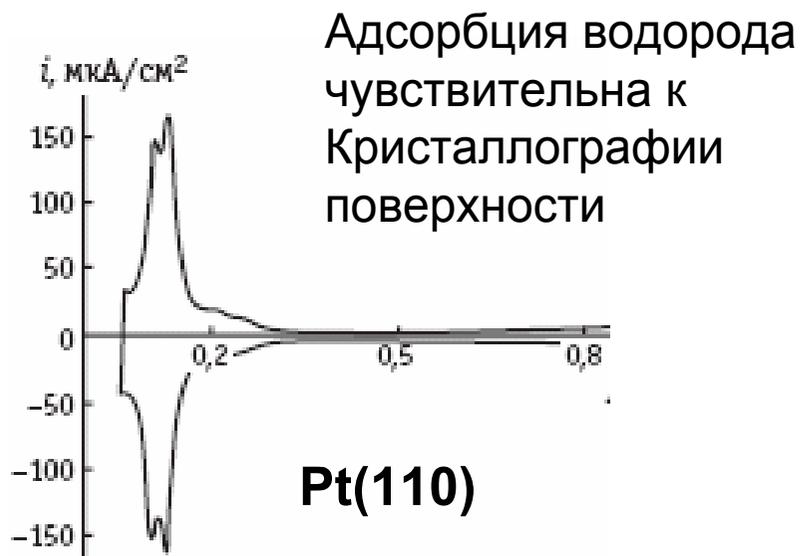
# Платиновый электрод

Адсорбция кислорода

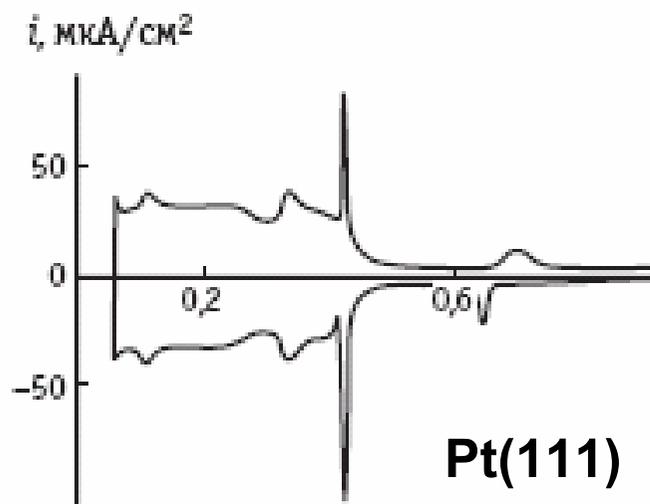
Адсорбция водорода



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



**Pt(110)**

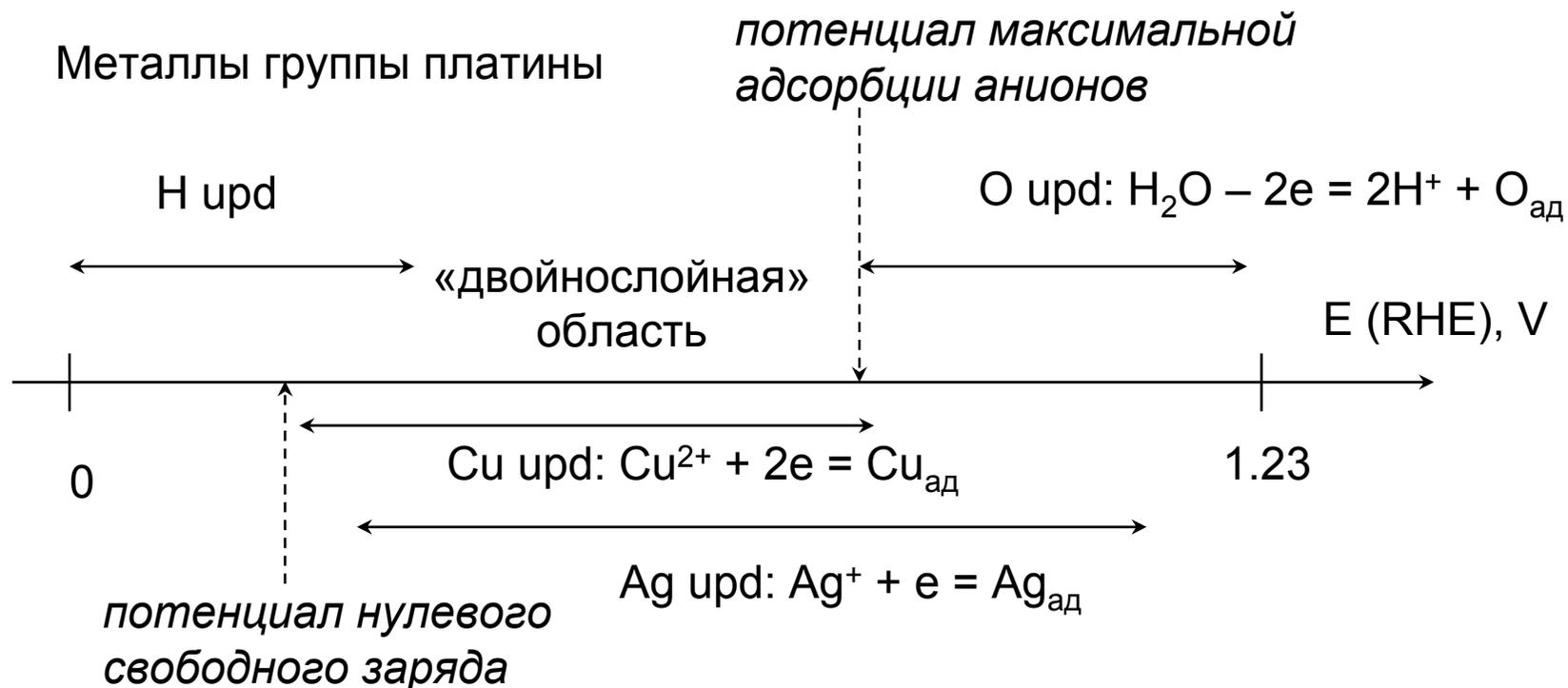


**Pt(111)**

7.6

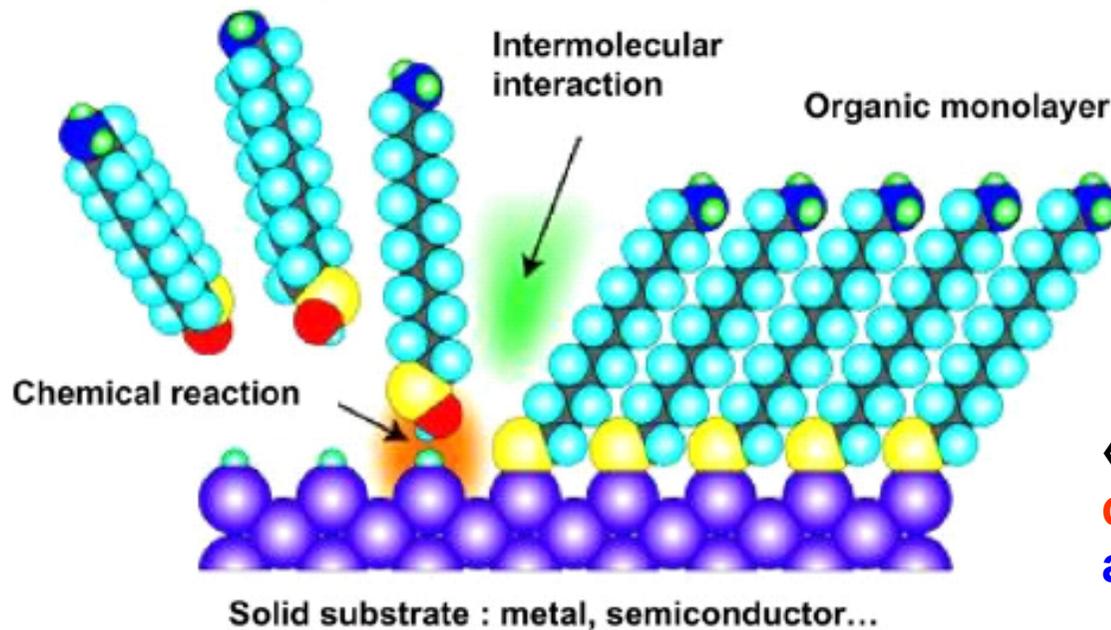
# Совершенно поляризуемые электроды - соадсорбция

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



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

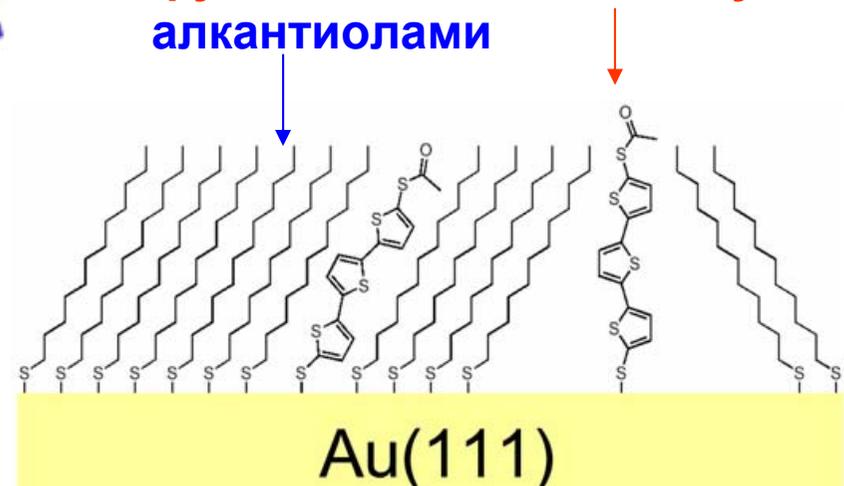
**SAM - самоорганизованные (self-arranged) монослои молекул с концевыми SH-группами (thiol terminated) – необратимая адсорбция**



**Самопроизвольное осаждение:**

- из спиртовых растворов
- из газовой фазы

**«Разбавление» функциональных молекул алкантиолами**



**Удаление тиолов с поверхности:**

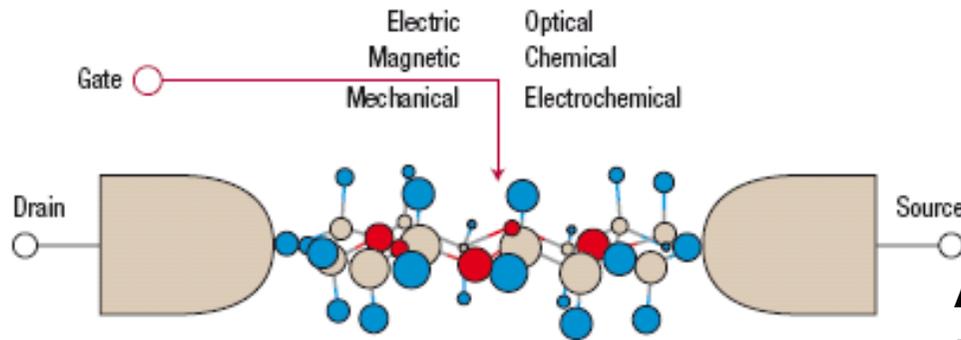
восстановительное



окислительное



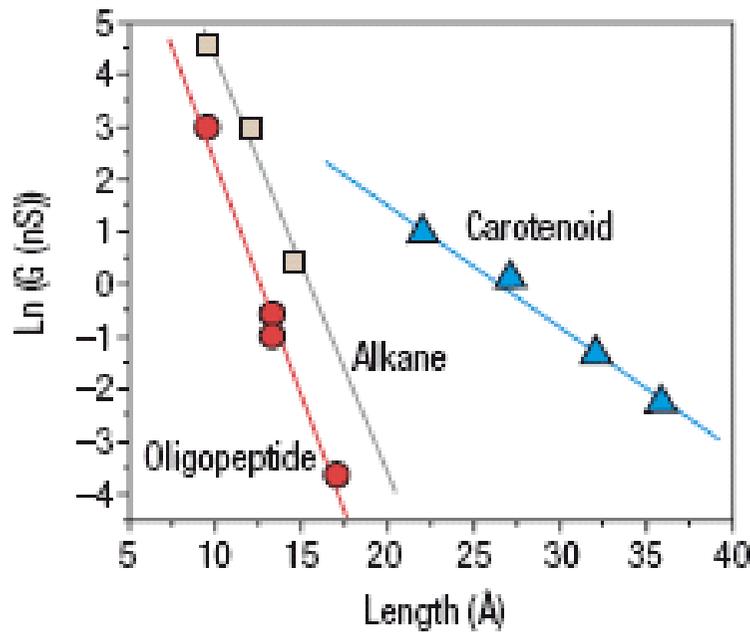
# Пришивка мостиков – концевые дитиолы



Тиольные группы влияют на молекулярную проводимость

Альтернативные функциональные группы для пришивки молекул

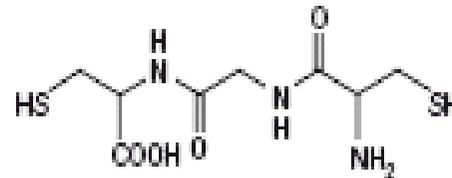
- SeH, - GeH, - NH<sub>2</sub> ...



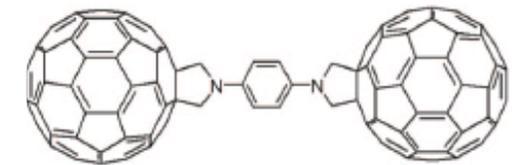
Alkane



Oligopeptide



Carotenoid



Самоорганизация фуллеренов:

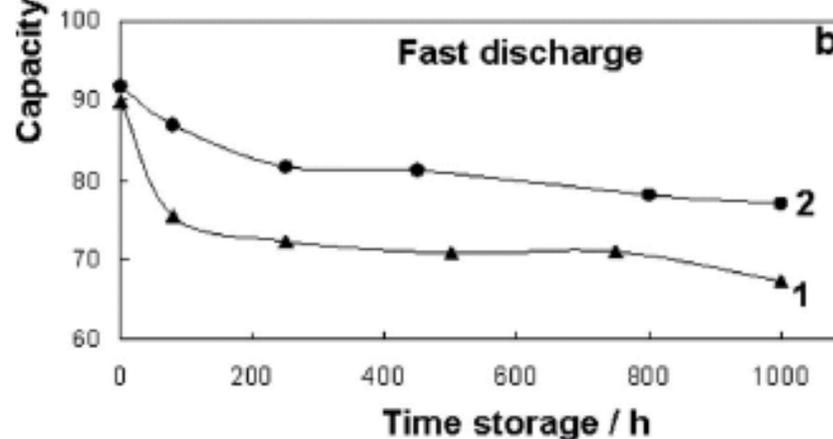
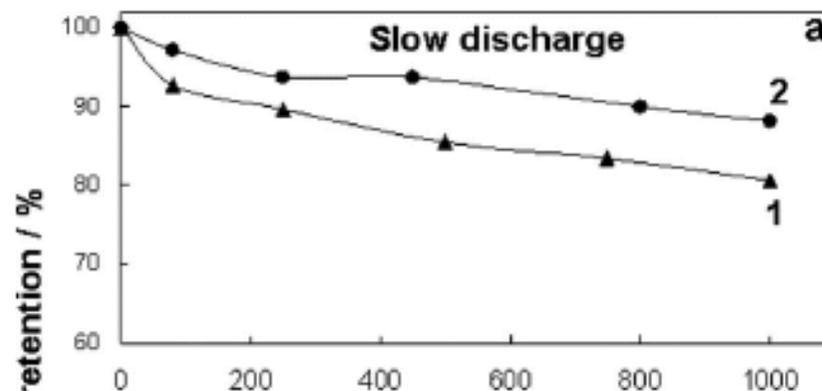
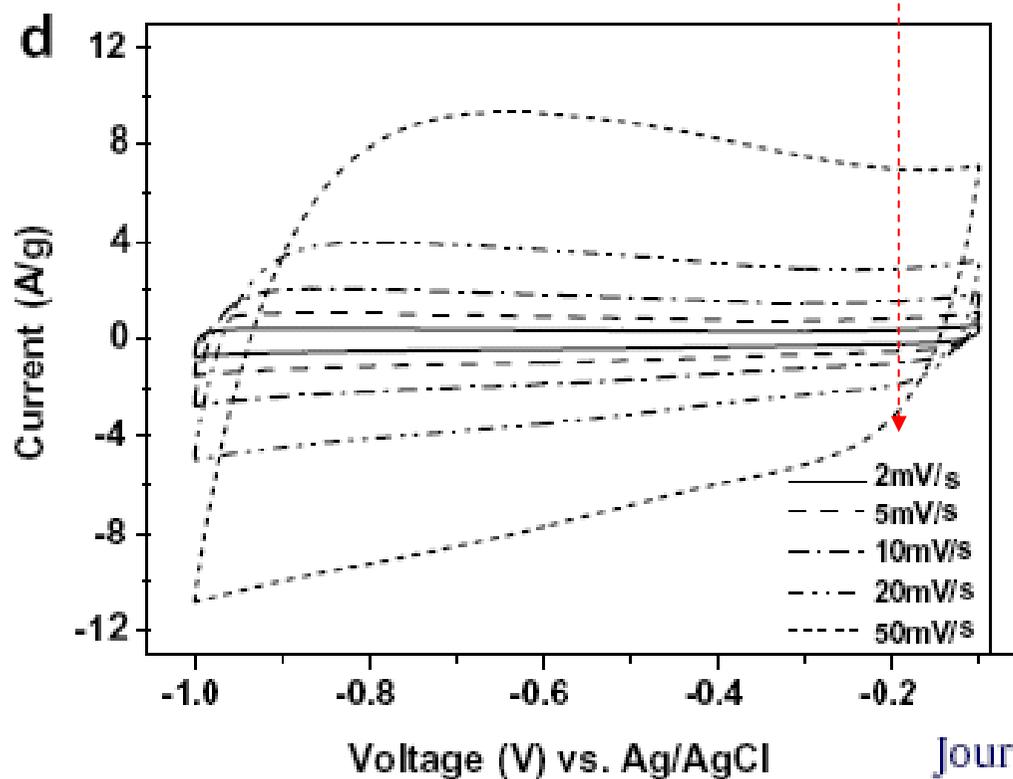
J. Amer. Chem. Soc. 130 (2008) 13198

Nature Nanotechnol. 1 (2006) 173

# Аккумуляция заряда на межфазной границе («двойнослойные» конденсаторы)

Углеродные материалы: десятки и сотни Ф/г

$$Q = \text{const} \longrightarrow I \sim v$$



Обзор:

# Электролиты для углеродных «двойнослойных» конденсаторов

## Organic electrolytes

- $(C_2H_5)_4N \cdot BF_4$  (TEA<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup>)
- $(C_2H_5)_3(CH_3)N \cdot BF_4$  (TEMA<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup>)
- $(C_2H_5)_4P \cdot BF_4$  (TEP<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup>)
- $(C_4H_9)_4N \cdot BF_4$  (TBA<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup>)
- $(C_6H_{13})_4N \cdot BF_4$  (THA<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup>)
- $(C_2H_5)_4N \cdot CF_3SO_3$
- $(C_2H_5)_4N \cdot (CF_3SO_2)_2N$  (TEA<sup>+</sup>TFSI<sup>-</sup>)

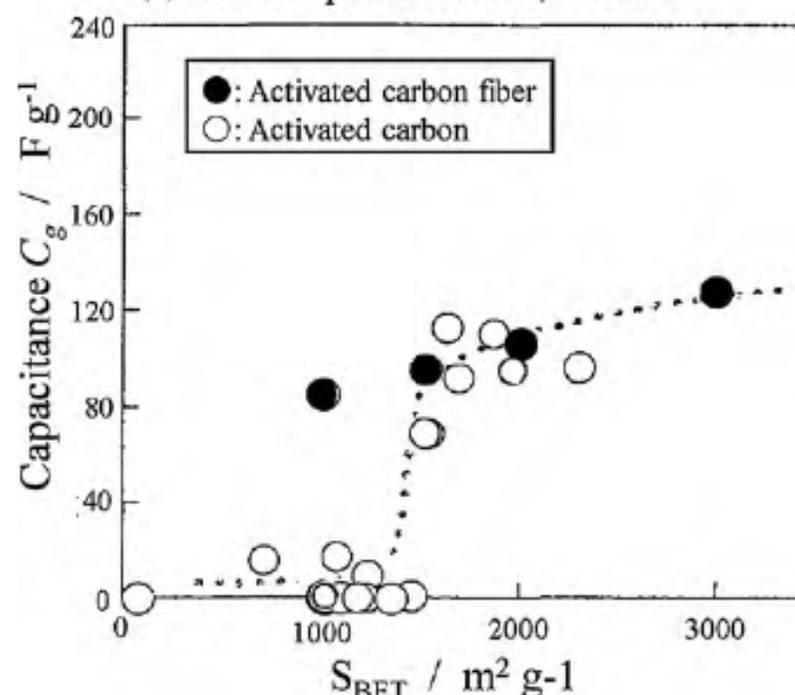
## Inorganic electrolytes

- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- KOH
- Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- NaCl
- Li-PF<sub>6</sub>
- Li-ClO<sub>4</sub>

## Solvents

- Acetonitrile (AN)
- γ-Butyrolactone (GBL)
- Dimethyl ketone (DMK)
- Propylene carbonate (PC)
- Water

(a) In non-aqueous LiClO<sub>4</sub> solution



(b) In H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous solution

