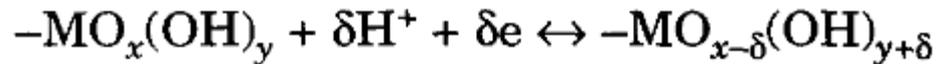


● Металл М в составе оксида

Поверхностный гидроксил:
 $M-OH = M-O^- + H^+$

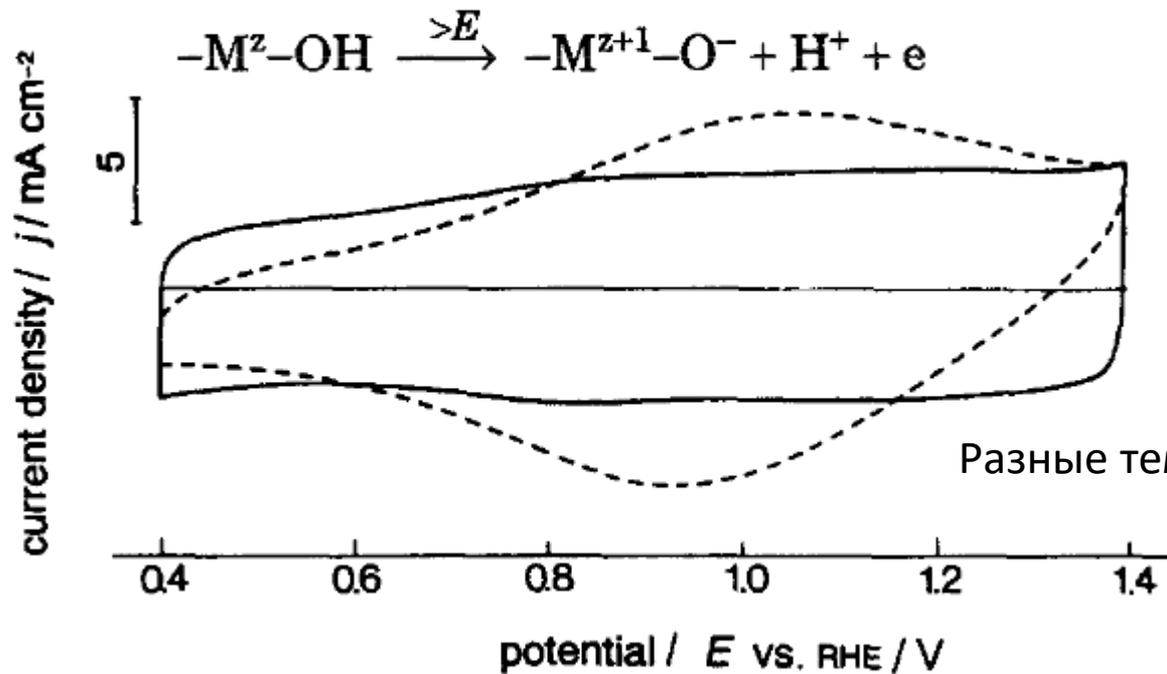
Электрохимические превращения поверхностных атомов М:



Можно рассматривать поверхность оксида как слой «пришитых» оксокомплексов.

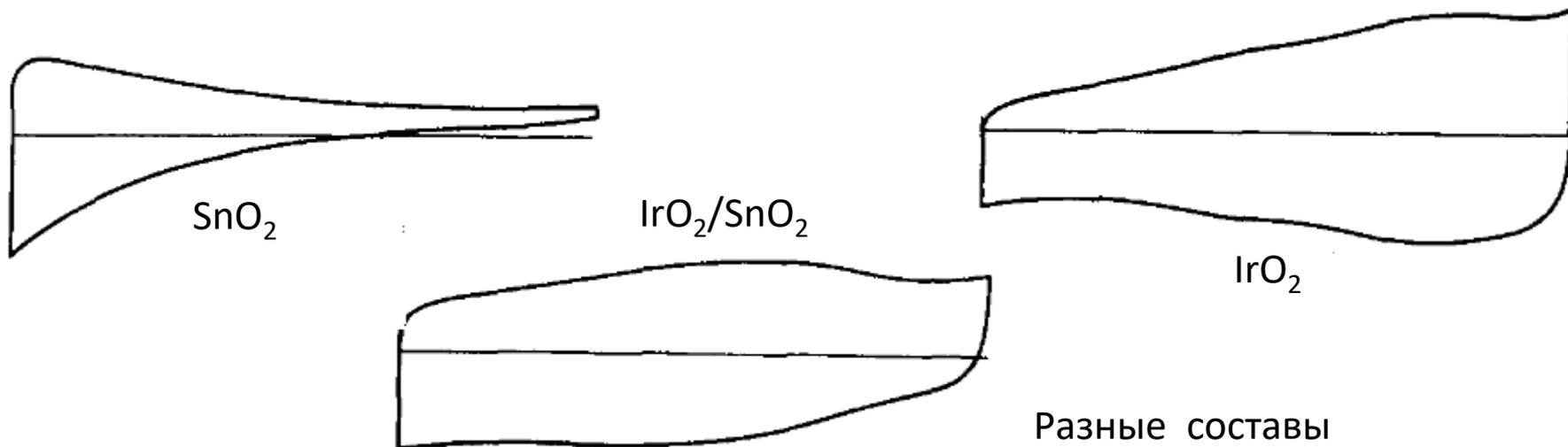


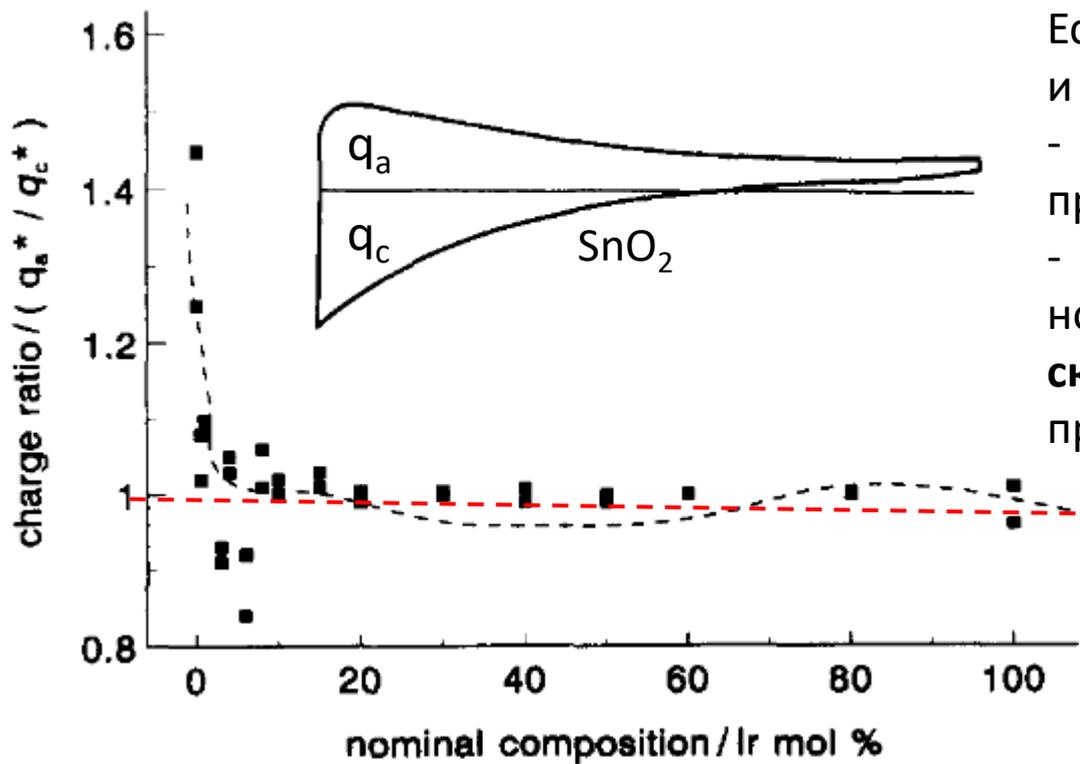
На поверхности оксидов многих металлов возможны редокс-переходы, например: Ir(IV/III), Mn(IV/III), Co(IV/III), Sn(IV/II) и т.п.



Примеры для IrO₂/SnO₂,
0.5 M H₂SO₄,
J. Electroanal. Chem.
396 (1995) 161

Разные температуры отжига

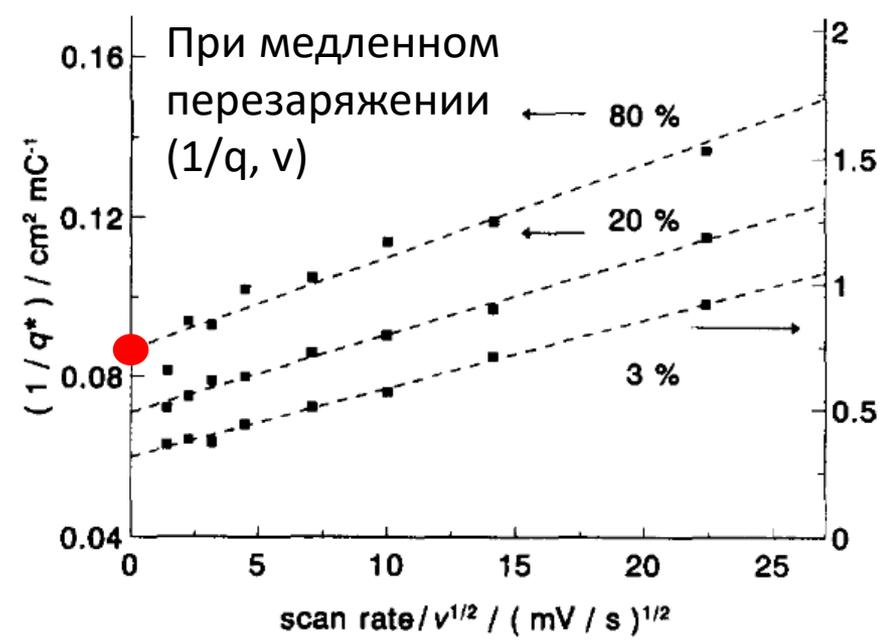
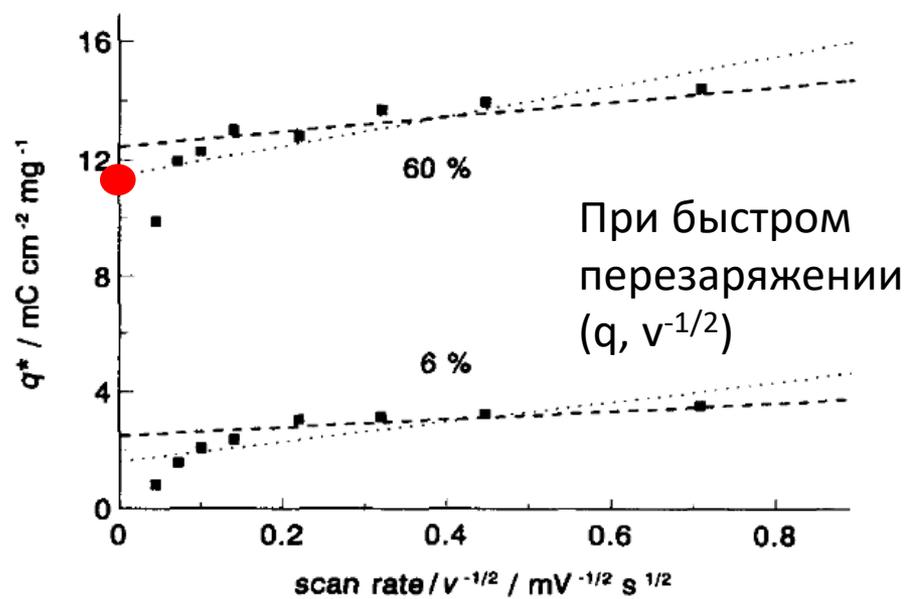


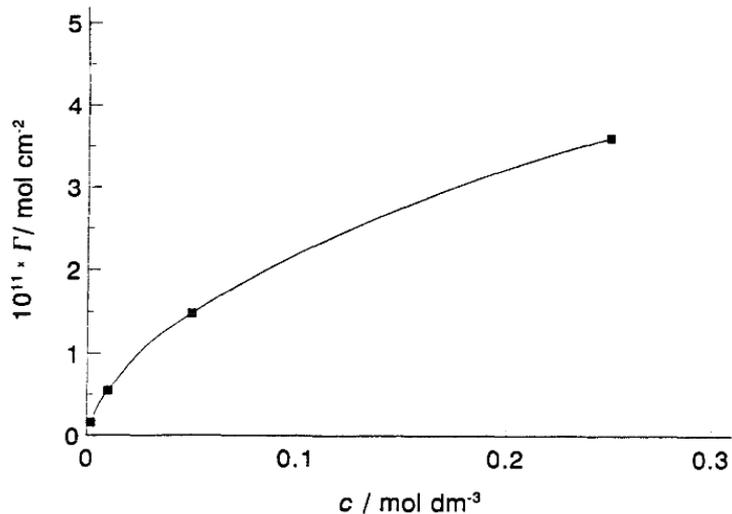
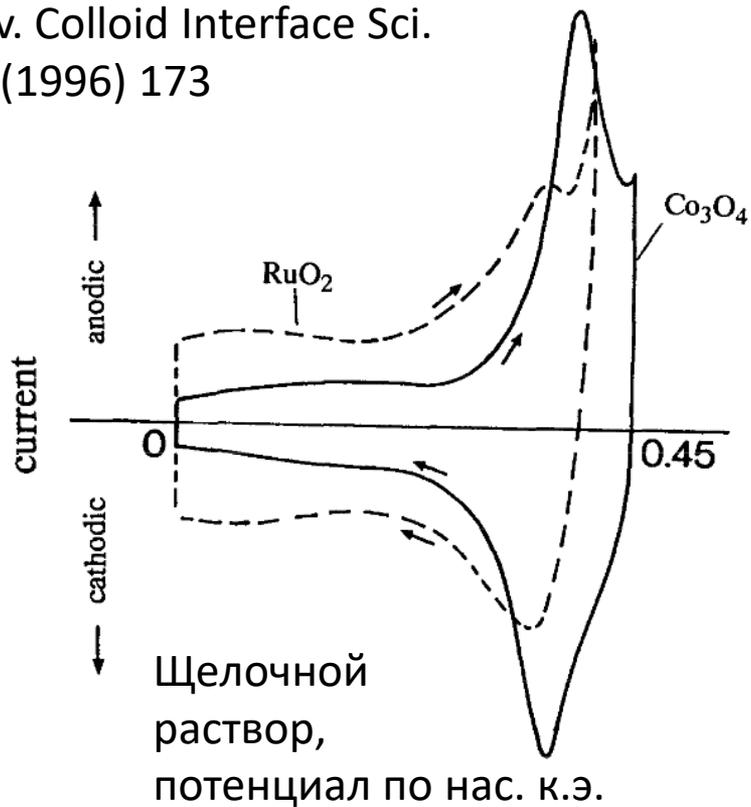


Если нет баланса заряда на анодном и катодном ходе, то

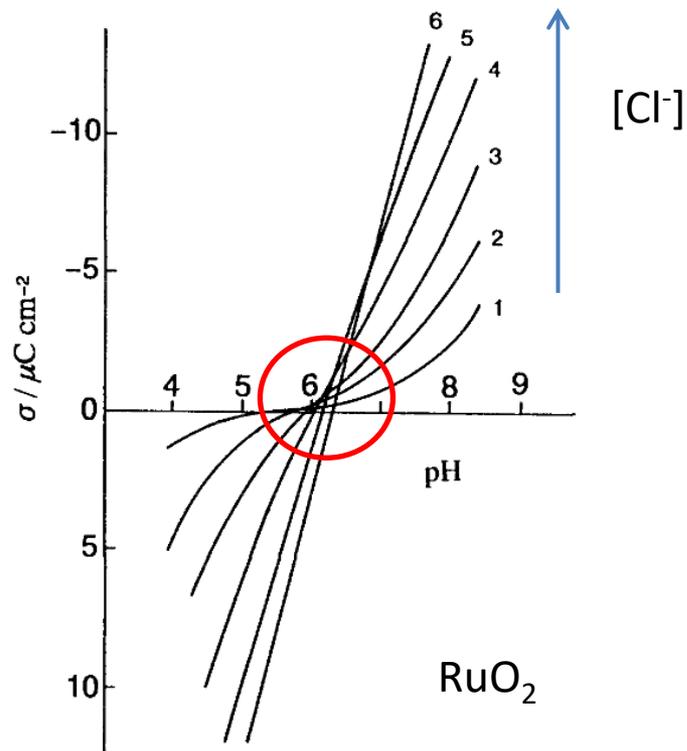
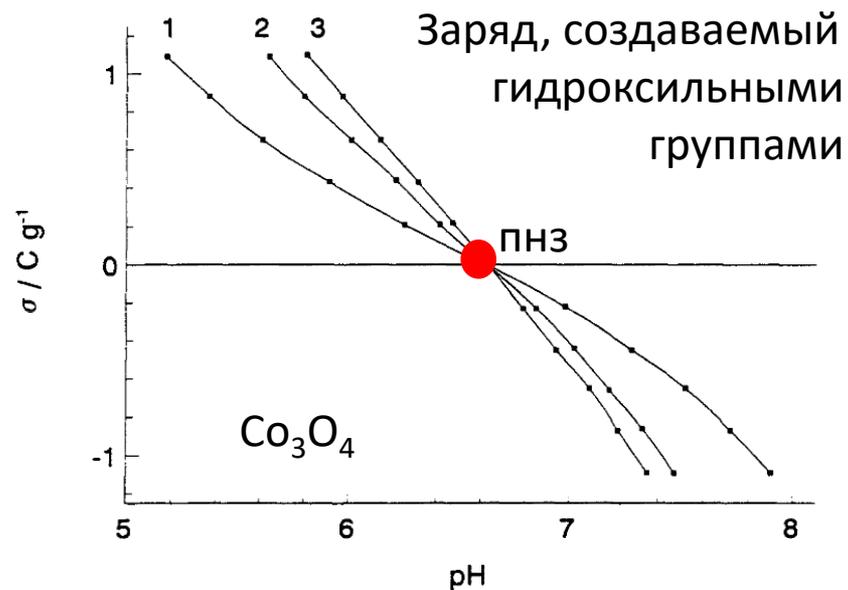
- или параллельно с перезаряджением протекает необратимый процесс,
- или скорости окисления и восстановления разные, и **при данной скорости развертки** один из этих процессов «не успевает».

Предельные величины полного заряда q :





←
Изотерма
адсорбции
хлорида

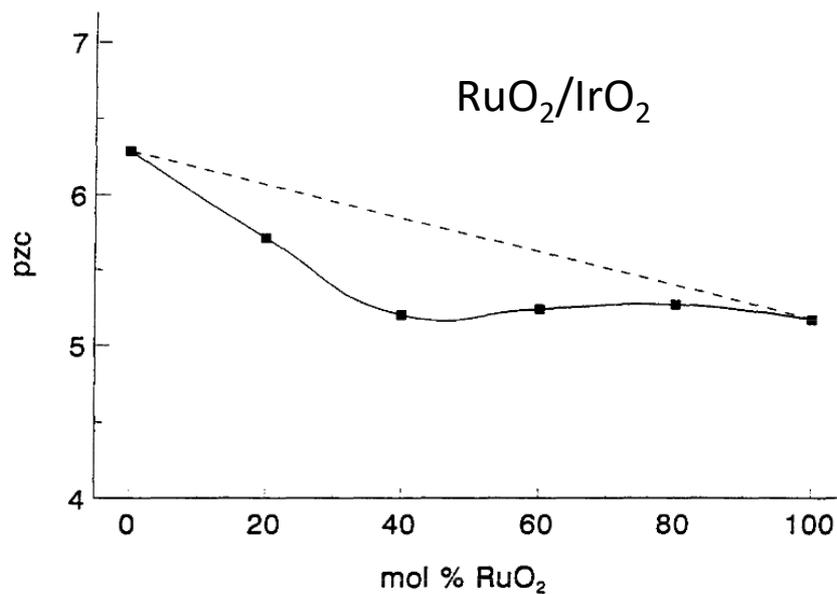
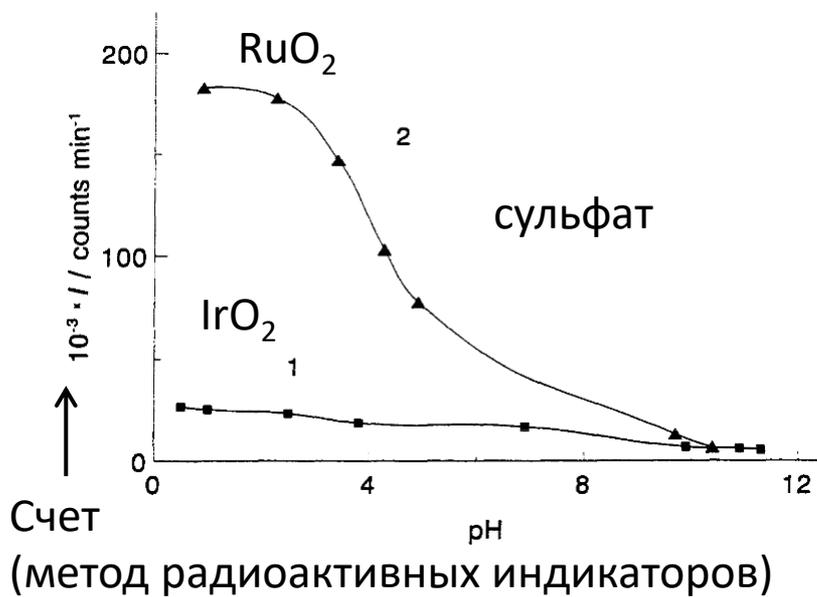
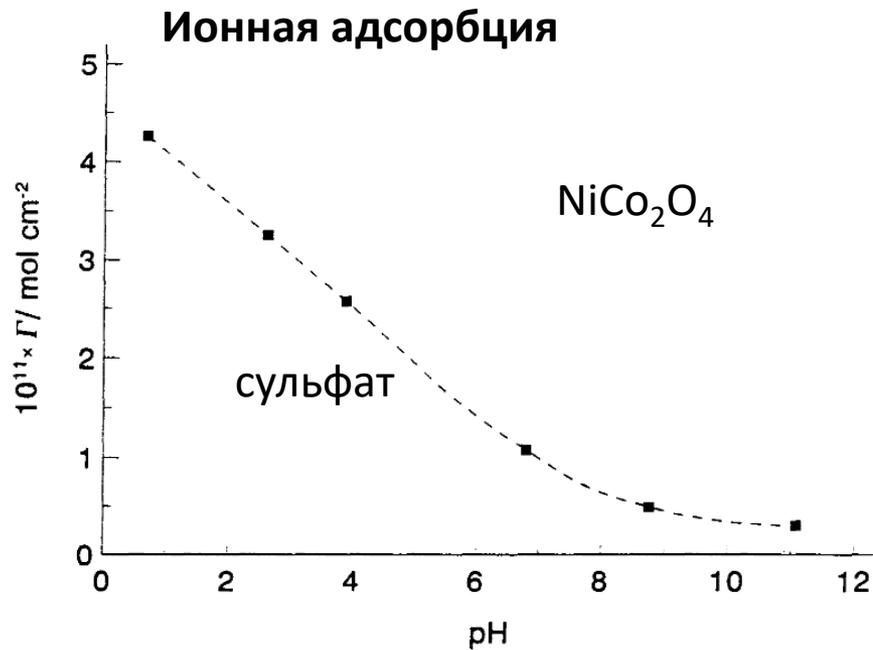
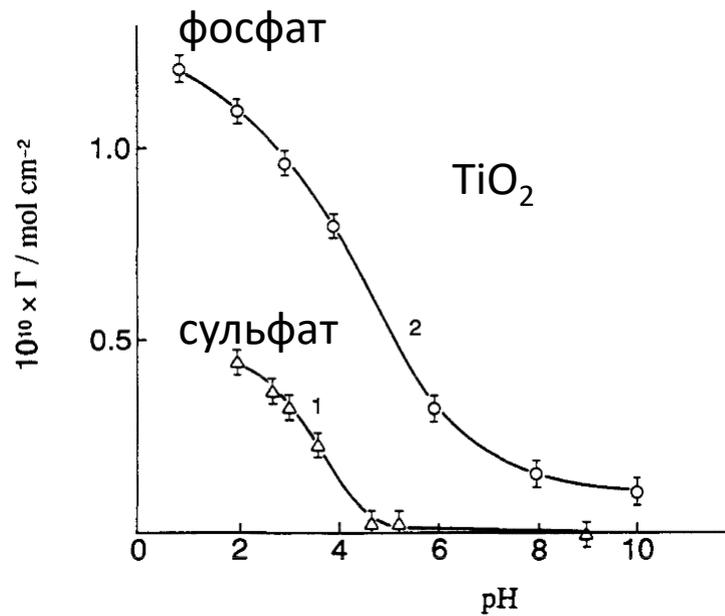


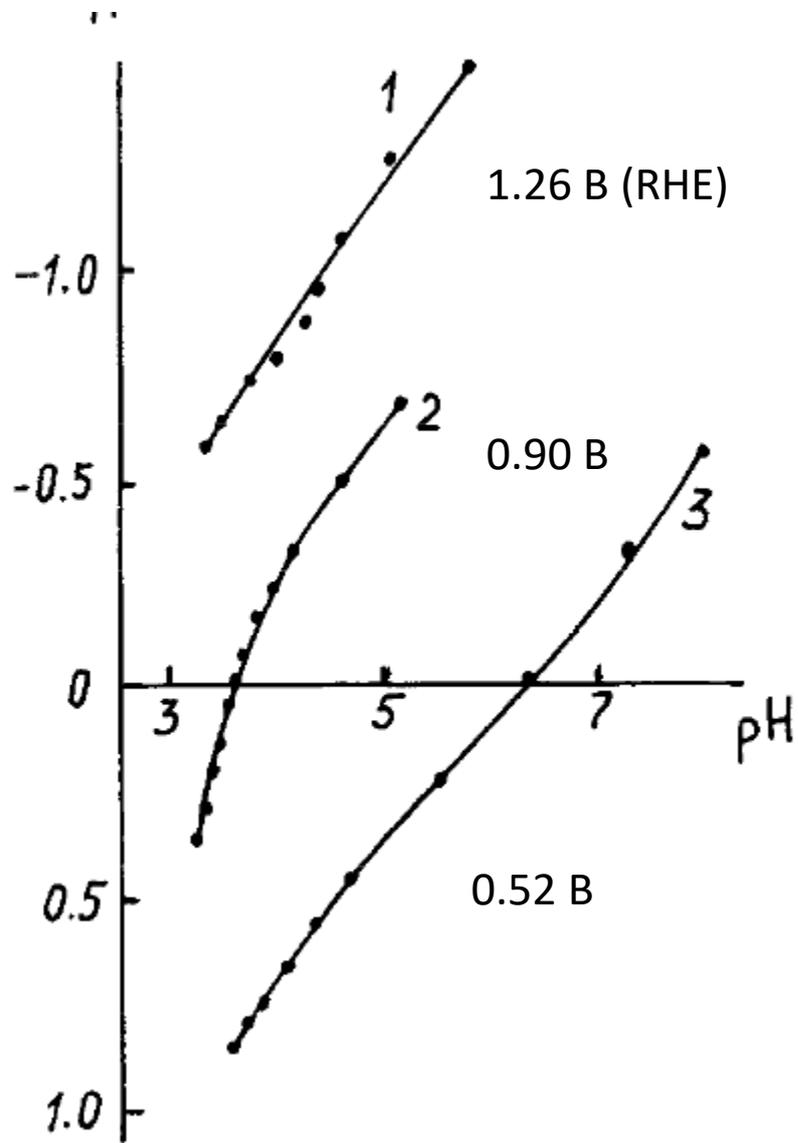
Обзоры по равновесным свойствам поверхности оксидов:

Adv. Colloid Interface Sci. 152 (2009) 14; 238 (2016) 1; 251 (2018) 115.

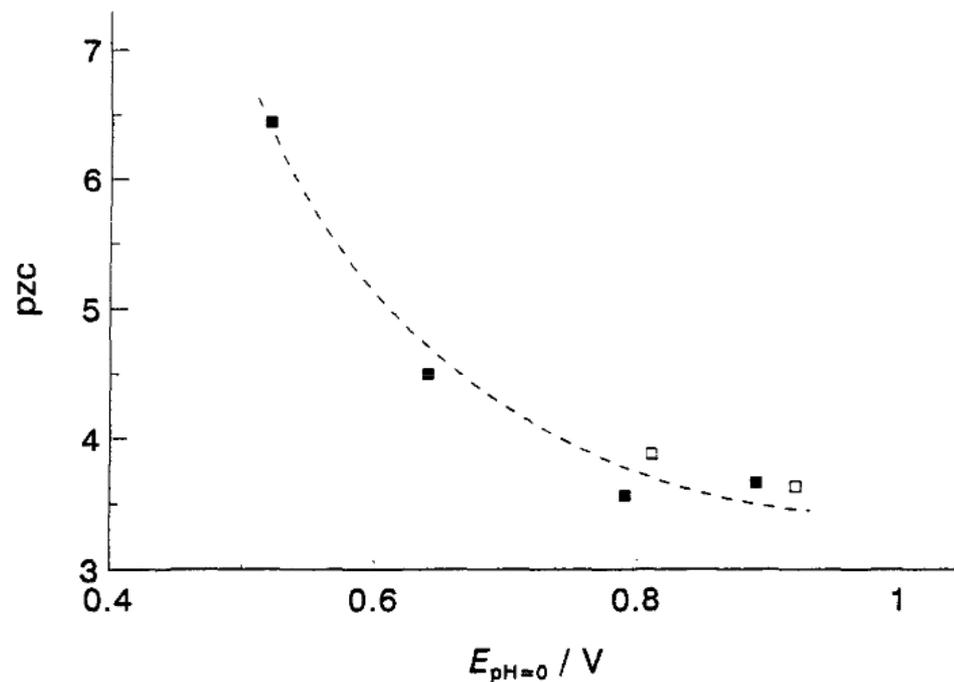
Point of zero charge (pzc) and isoelectric point (iep) of spinel-type oxides

Oxide	Precursor	$t/^{\circ}\text{C}^{(a)}$	State	П.н.з. pzc	Изоэлектрич. iep точка
Co_3O_4	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	200–500	powder	7.5 ± 0.1	7.5 ± 0.1
Co_3O_4	$\text{Co}(\text{CO}_3) \cdot x\text{H}_2\text{O}$	200–500	powder	7.2 ± 0.1	7.2 ± 0.1
Co_3O_4	?	?	powder	5.2	7.3
Co_3O_4	?	?	layer (Ti)	7.4	
			powder	5.0	
NiCo_2O_4	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	200–700	powder	9.0 ± 0.1	
	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$				
CoFe_2O_4	(precipitation) ^(a)	–	powder	8.1	8.2

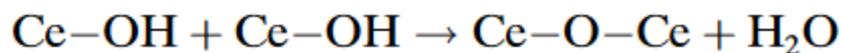
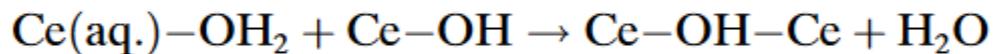
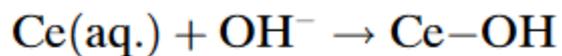




Изменение стехиометрии IrO_{2-x} путем предварительной потенциостатической поляризации при pH = 0: изменяет кислотность групп Ir-OH

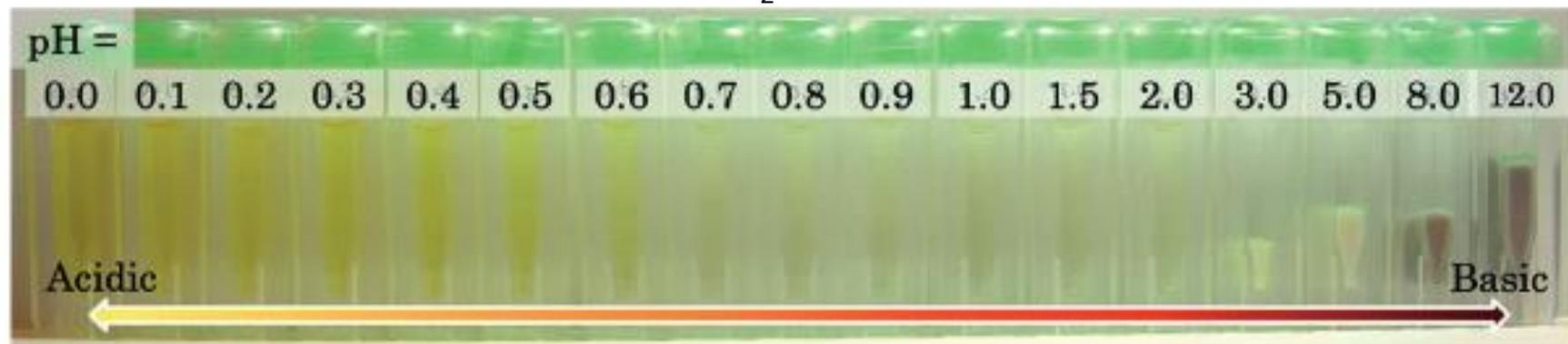


При разных рН могут быть разные состояния поверхностных ОН-групп



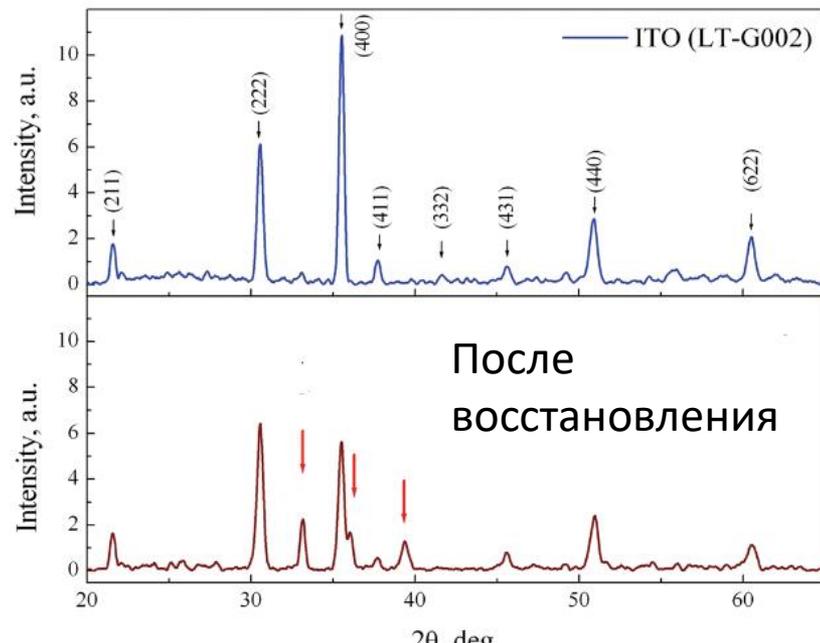
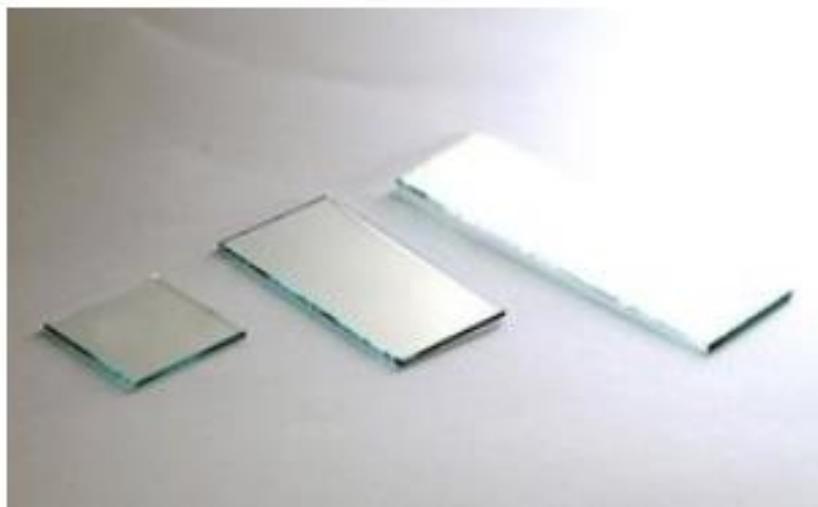
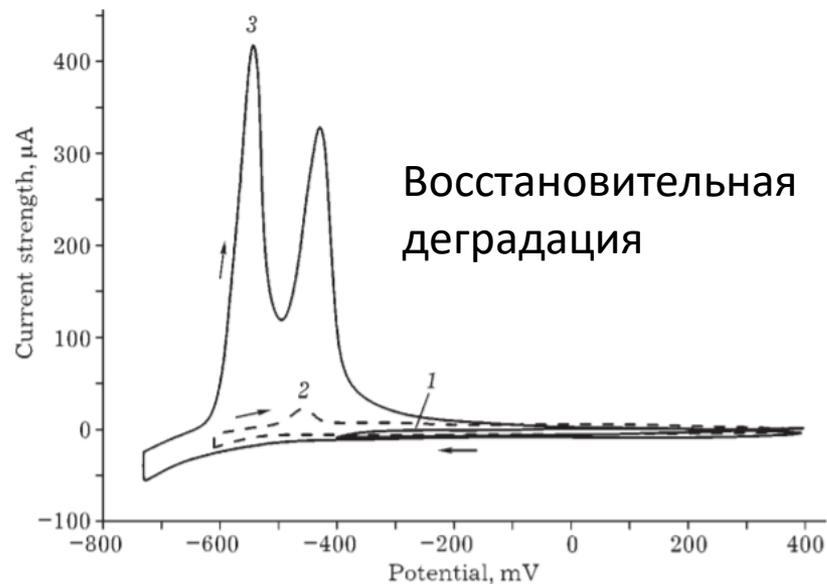
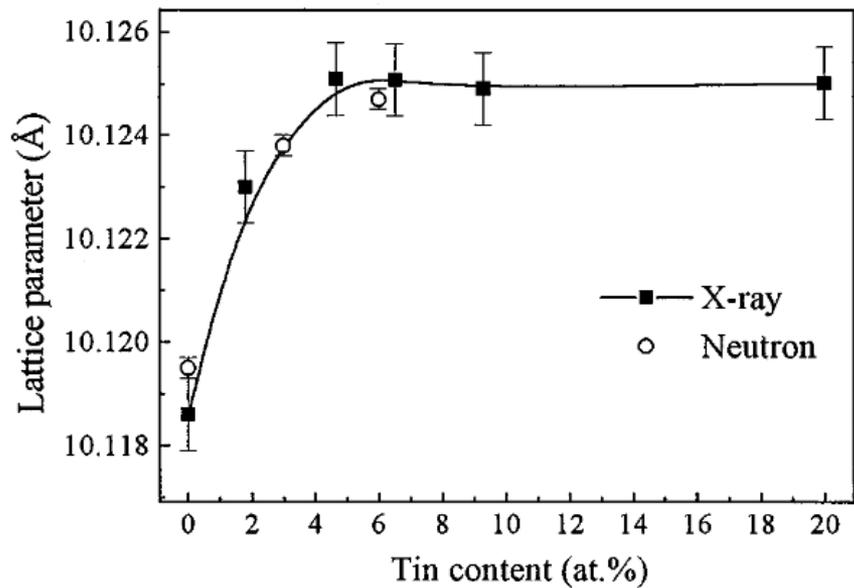
↓ Коллоидный
оксид CeO_2

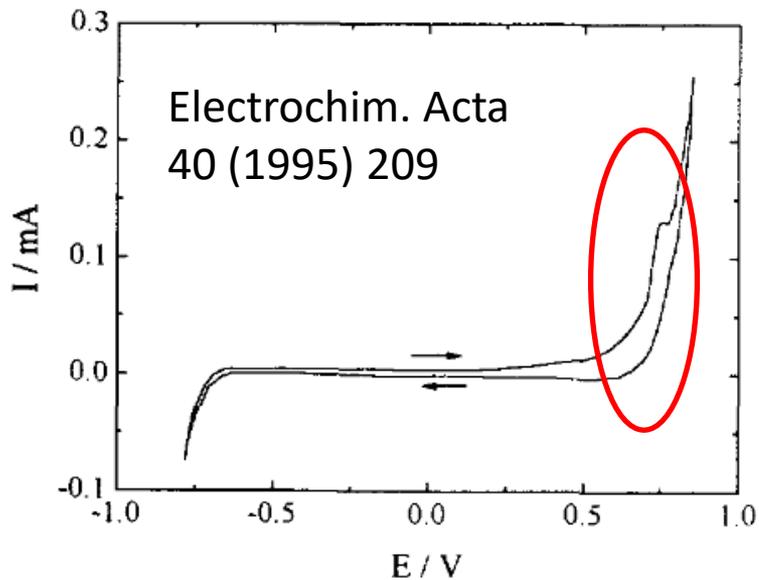
↓ Коагуляция



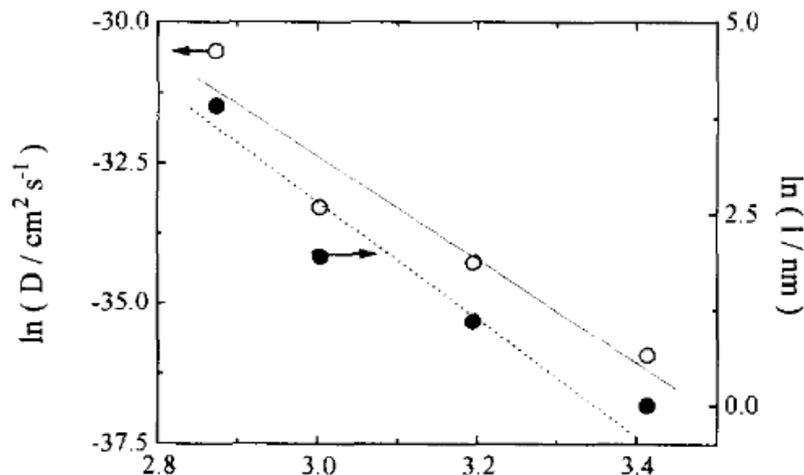
Color change of 0.1 M Ce^{IV} in 1.0 M HNO_3 as it is being titrated with NaOH . The photo was taken immediately after sample preparation.

Tin-Doped Indium Oxide (ITO) – проводящий оксид, прозрачный в видимой области

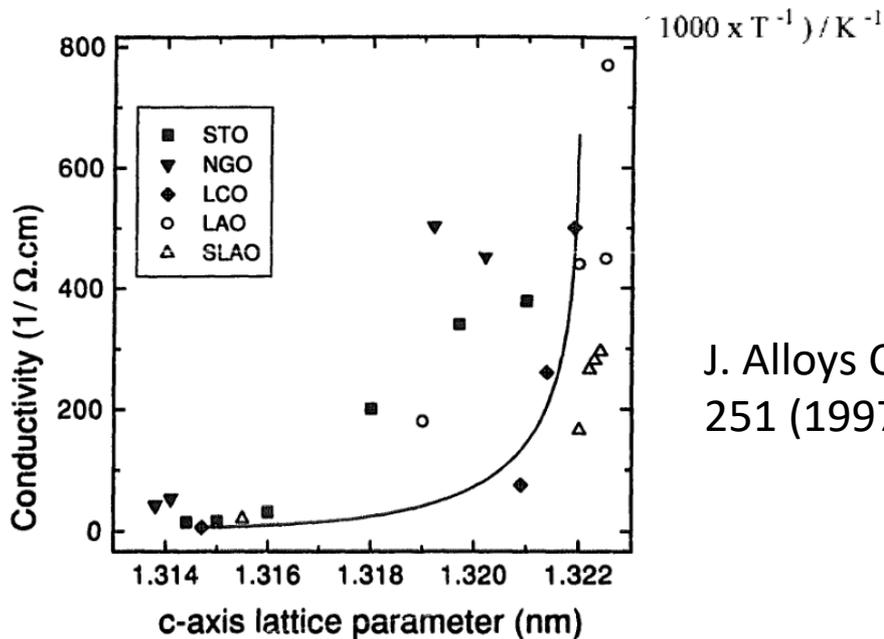
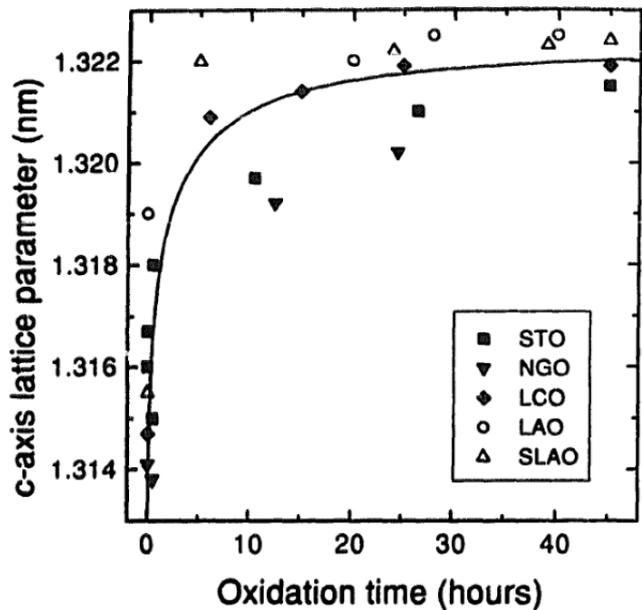




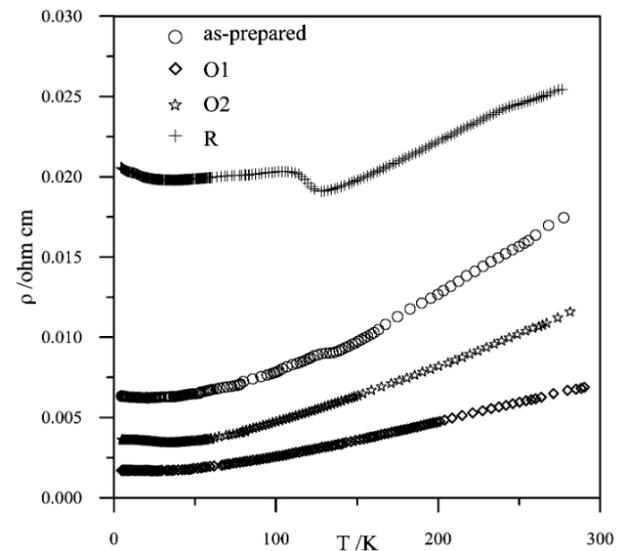
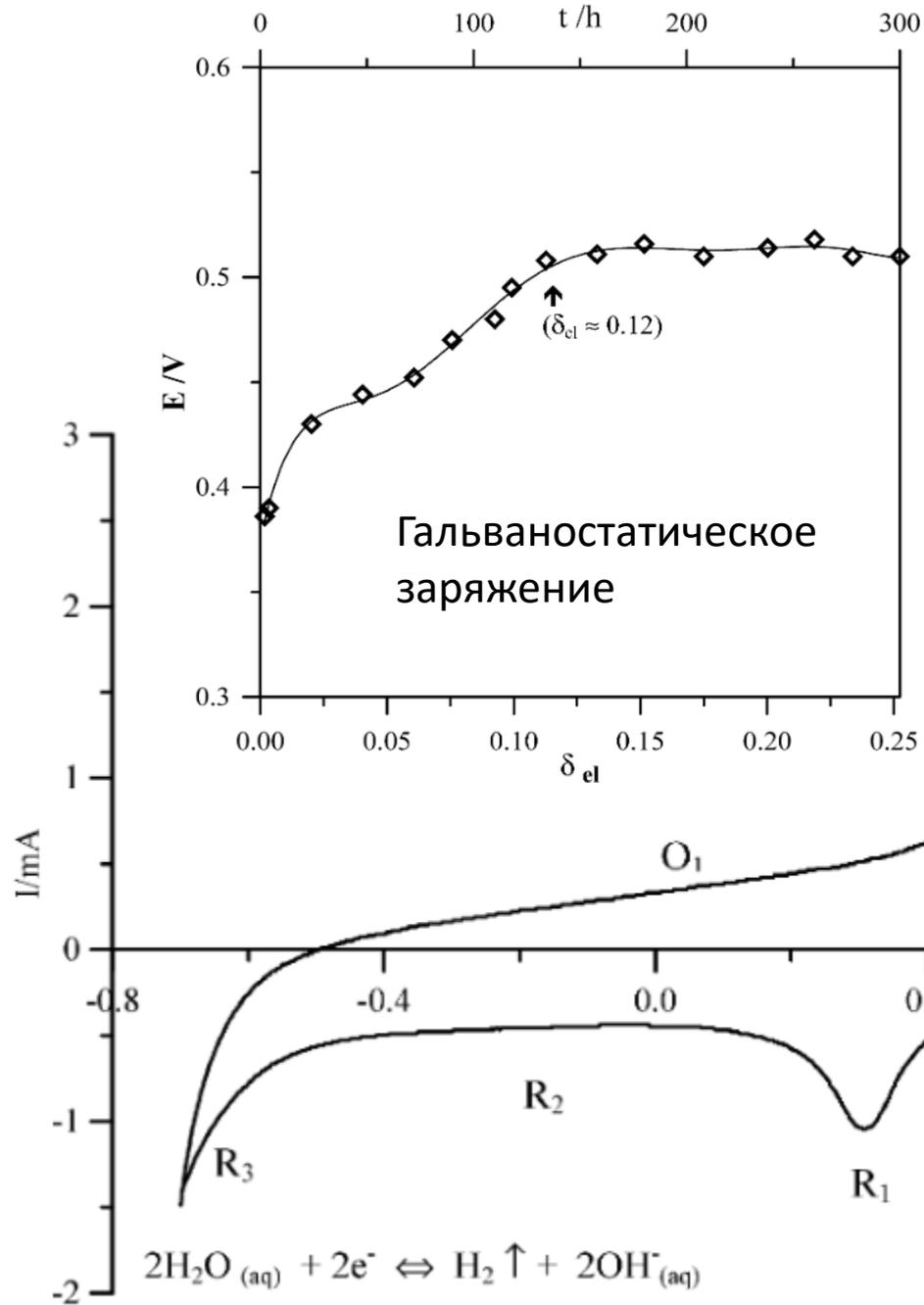
Изменение кислородной стехиометрии - допирование кислородом, купрат лантана

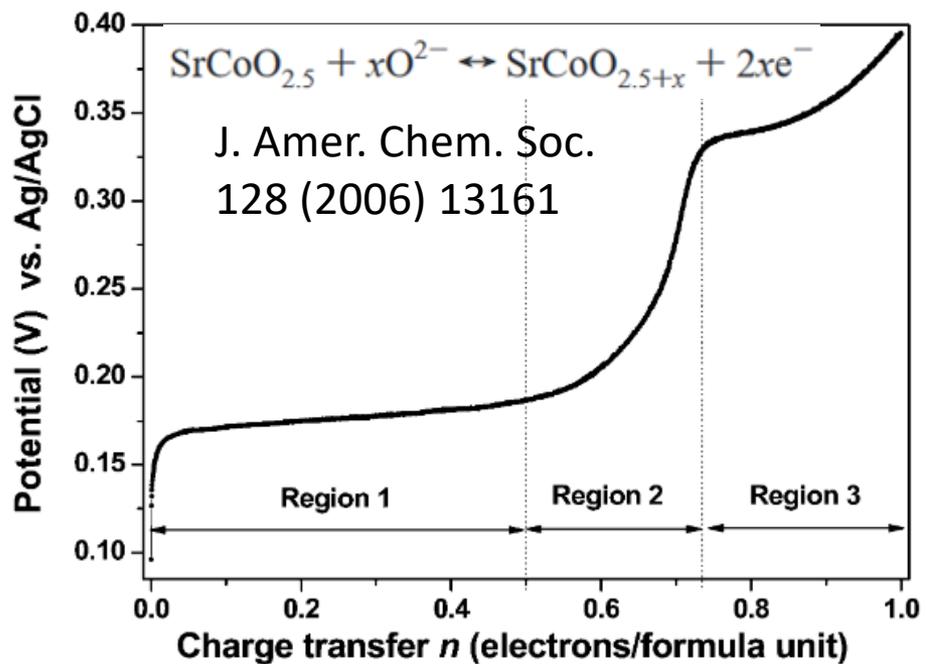


Potentiodynamic I/E profile of La_2CuO_4 single crystal in 1M KOH electrolytic solution. $T = 298\text{ K}$, $v = 10\text{ mV s}^{-1}$.

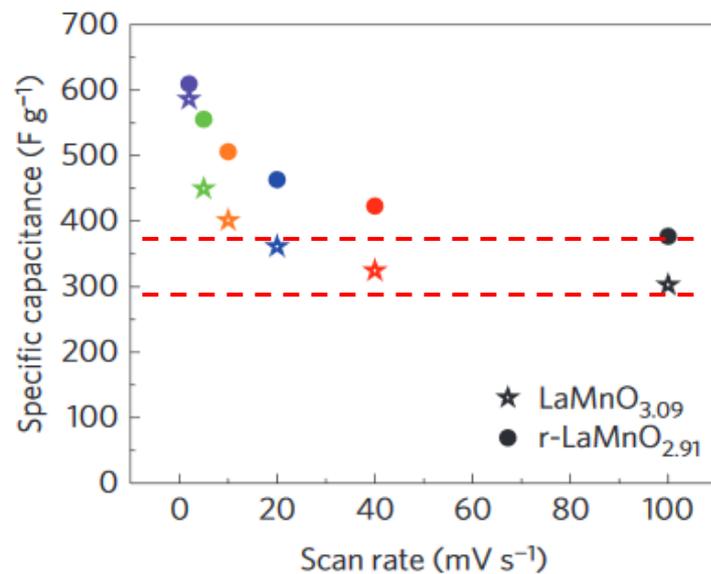
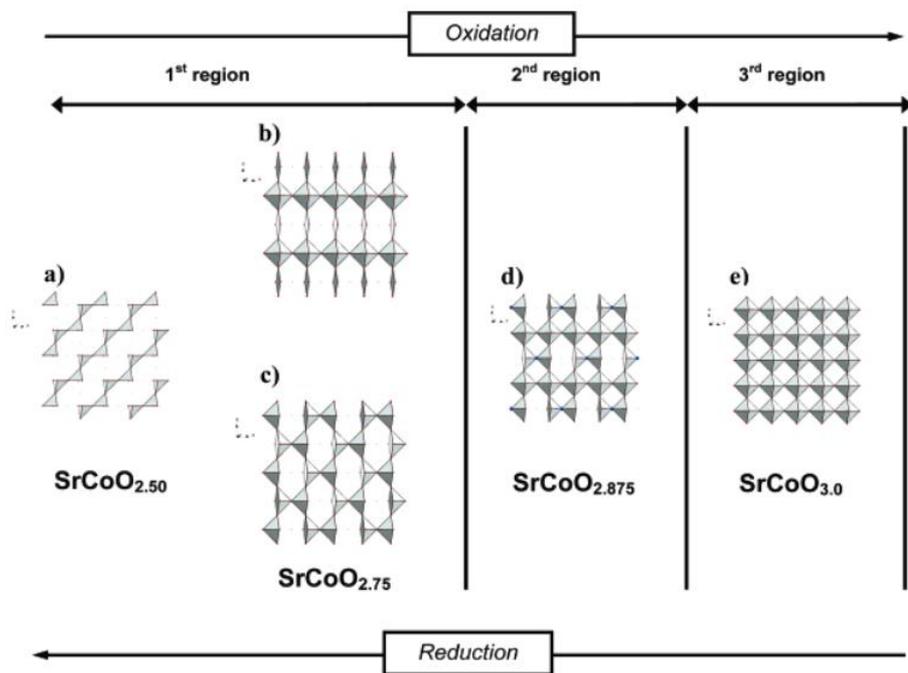
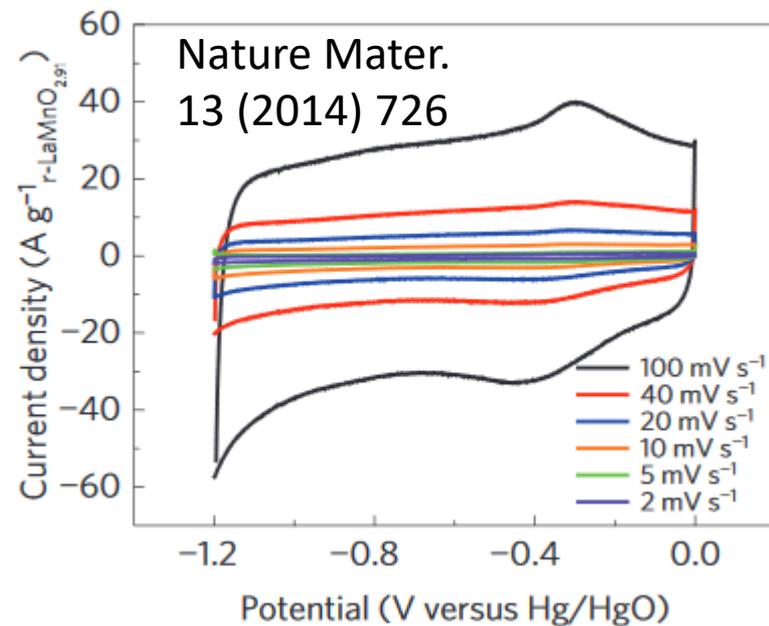


J. Alloys Comp.
251 (1997) 118





Изменение кислородной стехиометрии - допирование кислородом, перовскиты



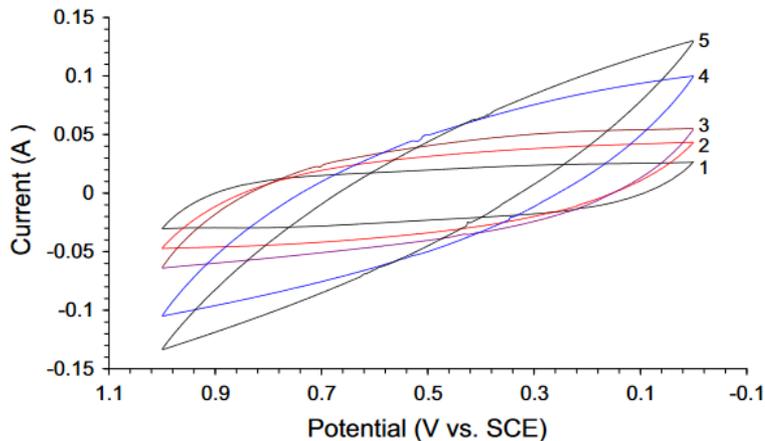
Разделение вкладов перезаряжения поверхности и интеркаляции

$$i = a_1 v + a_2 v^{1/2}$$

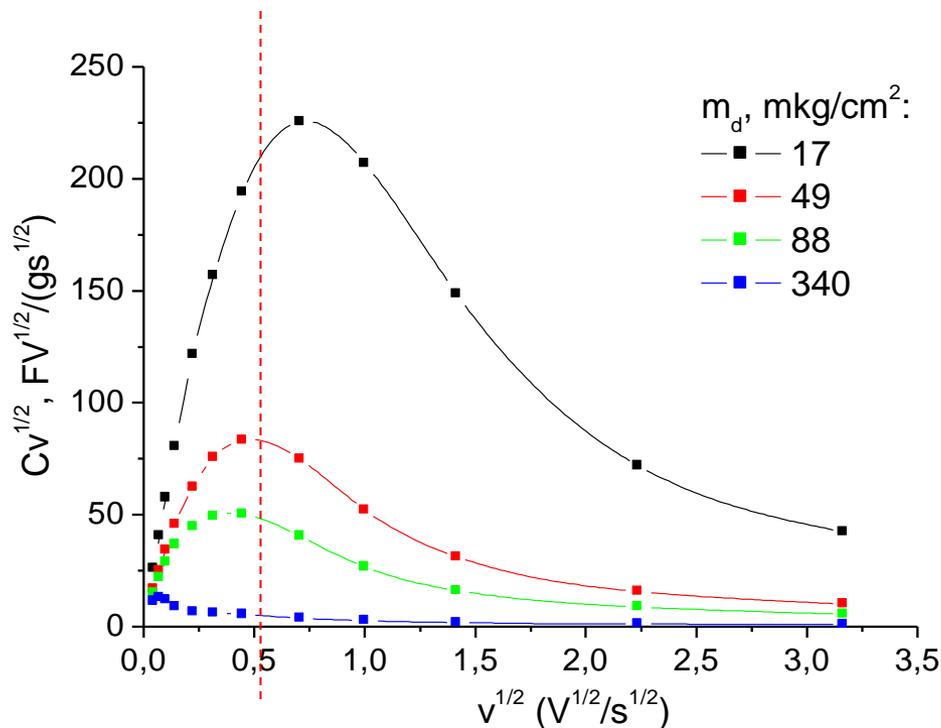


$$i/v^{1/2} = a_1 v^{1/2} + a_2$$

(если нет омических потерь!)



Cyclic voltammograms of γ -MnOOH nanotubes. The scan rates of traces 1, 2, 3, 4, and 5 are 5, 10, 20, 50 and 100 mV s^{-1} , respectively



Омические потери

Вместо i можно использовать заряд или емкость, тогда $C \cdot v^{1/2}$