

Лекция 4 (6.04.2022)

Строение заряженных межфазных границ.

Явления на межфазных границах:

- Адсорбция (положительная, отрицательная)
- Пространственное разделение заряда

Методы исследования адсорбции

- электрокапиллярные кривые
- измерение дифференциальной емкости
- измерение заряда

Модели заряженной межфазной границы

"Двойнослойные" конденсаторы

Адсорбция с переносом заряда, методы определения истинной поверхности

Классификация электродов по особенностям их заряжения

Идеально поляризуемый: весь подводимый заряд затрачивается только на изменение свободного заряда электрода, компенсируемого адсорбцией ионов.

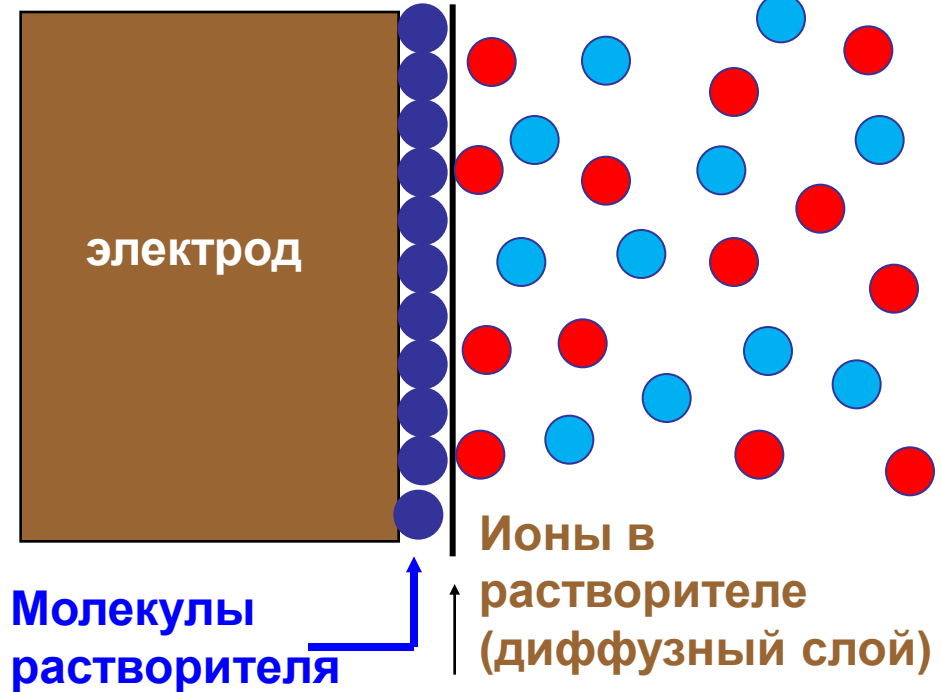
Совершенно поляризуемый: подводимый заряд затрачивается как на изменение свободного заряда электрода, так и на протекание реакции



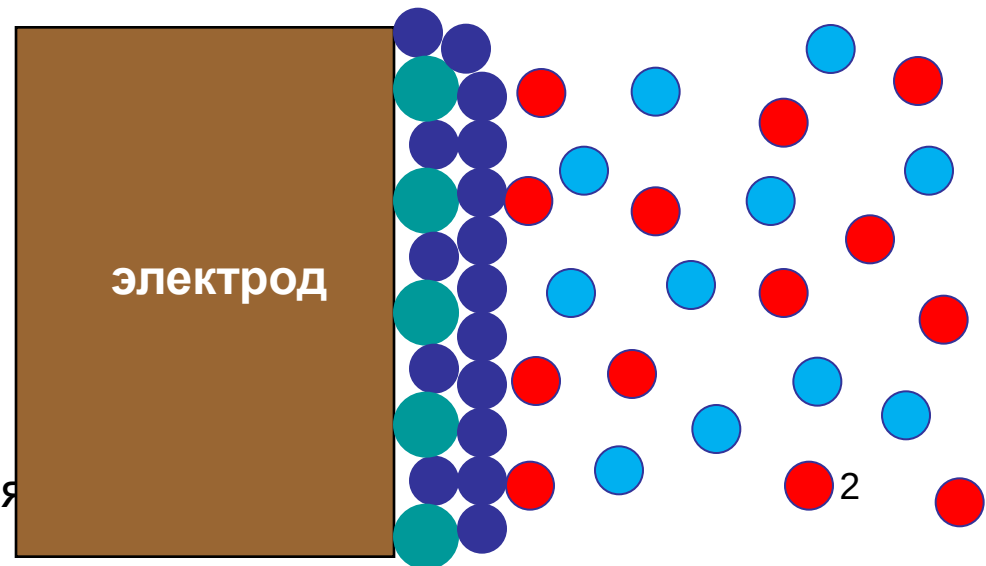
в которой реагент и продукт (Ox и Red) находятся исключительно в адсорбированном состоянии.

В обоих случаях в стационарных условиях при постоянном потенциале ток не протекает (заряжение заканчивается).

Если же Ox и(или) Red существуют в растворе, ток продолжает течь все время – **это неполяризуемый электрод**.



Outer Helmholtz Plane (OHP) –
внешняя плоскость Гельмгольца



7.1 – 7.4

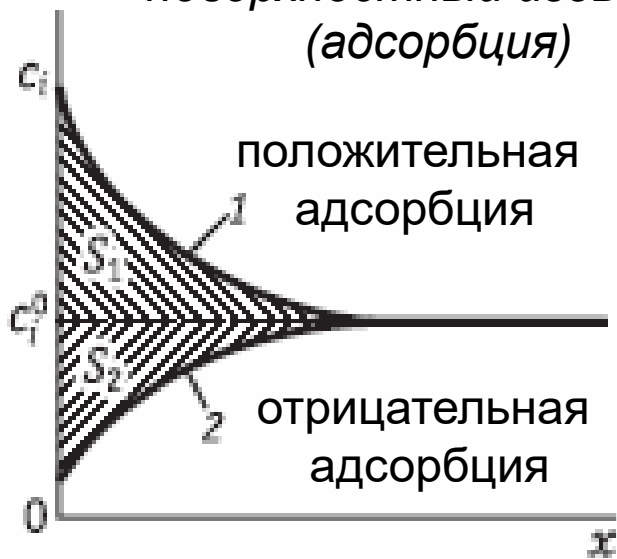
Адсорбция; пространственное разделение заряда; методы исследования заряженных границ

Уравнение Гиббса

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

↑
Обратимая
поверхностная
работа

↑
поверхностный избыток
(адсорбция)



А.Н.Фрумкин, 1927:

потенциал нулевого заряда ($q = 0$)

$$q = -F \sum_i (z_i \Gamma_i)$$

(идеально поляризуемый электрод,
только адсорбции ионов)

Емкость двойного электрического слоя

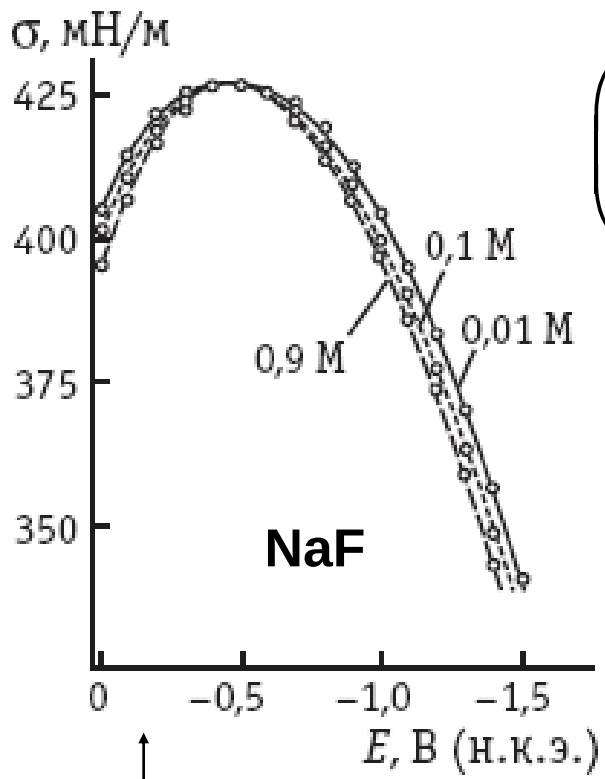
$$C = \frac{dq}{dE}$$

Пограничное натяжение

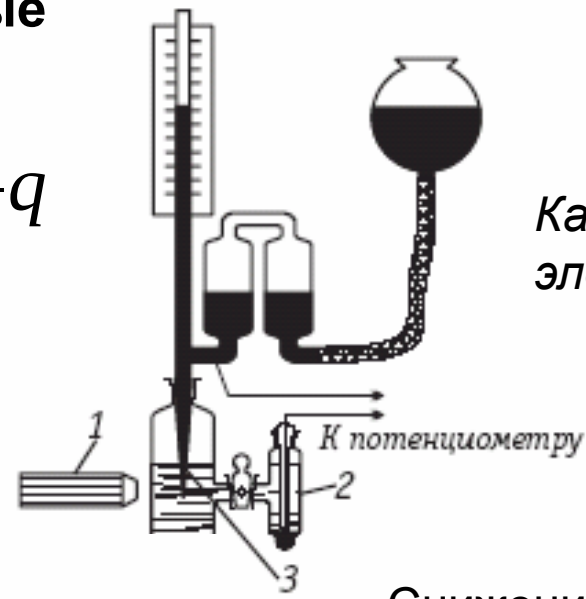
$$\gamma = \sigma + \frac{d\sigma}{d \ln s}$$

Электрокапиллярные кривые

7.3

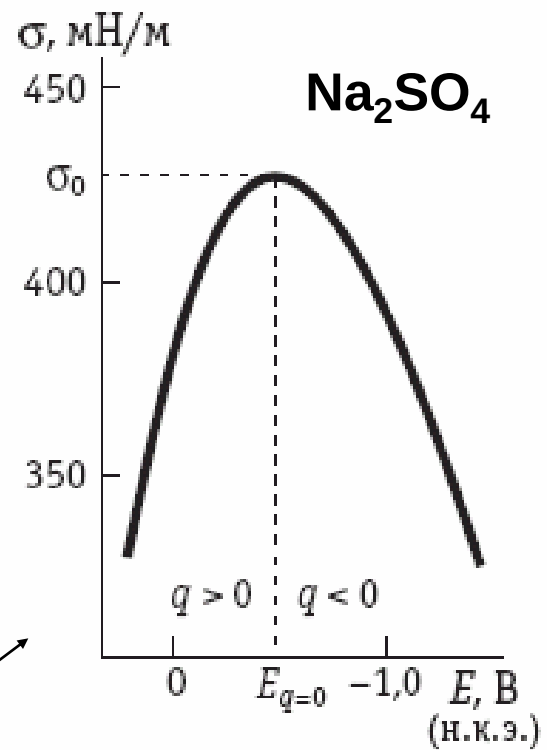


$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial E} \right)_{a_i} = -q$$



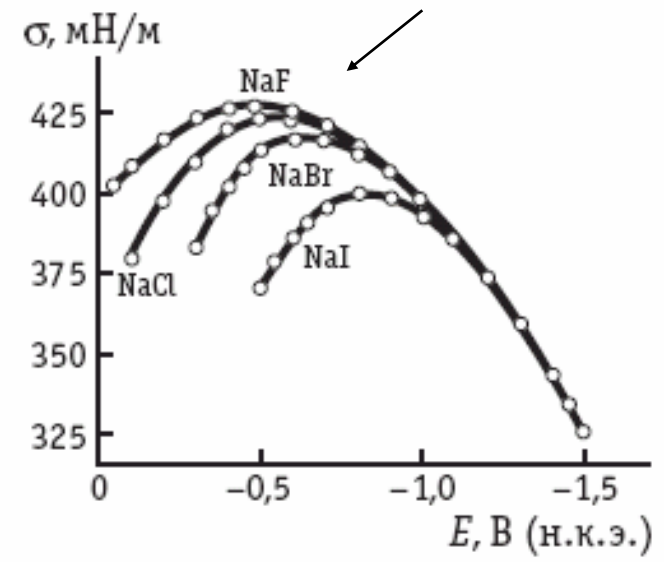
Капиллярный электрометр Гуи

Снижение σ с ростом концентрации раствора (при постоянном E)

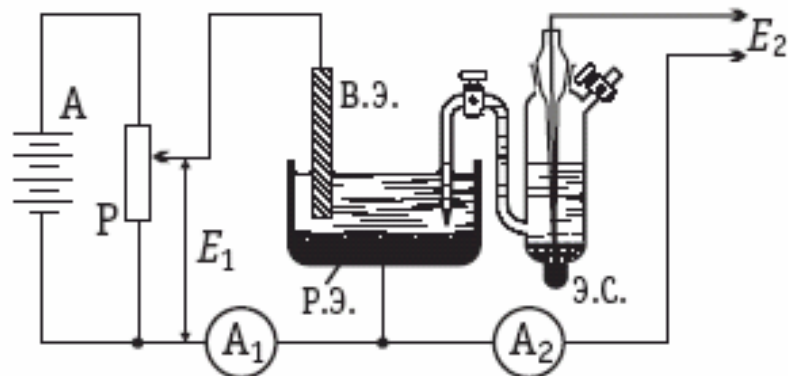


Асимметрия σ, E -кривых в несимметричном электролите

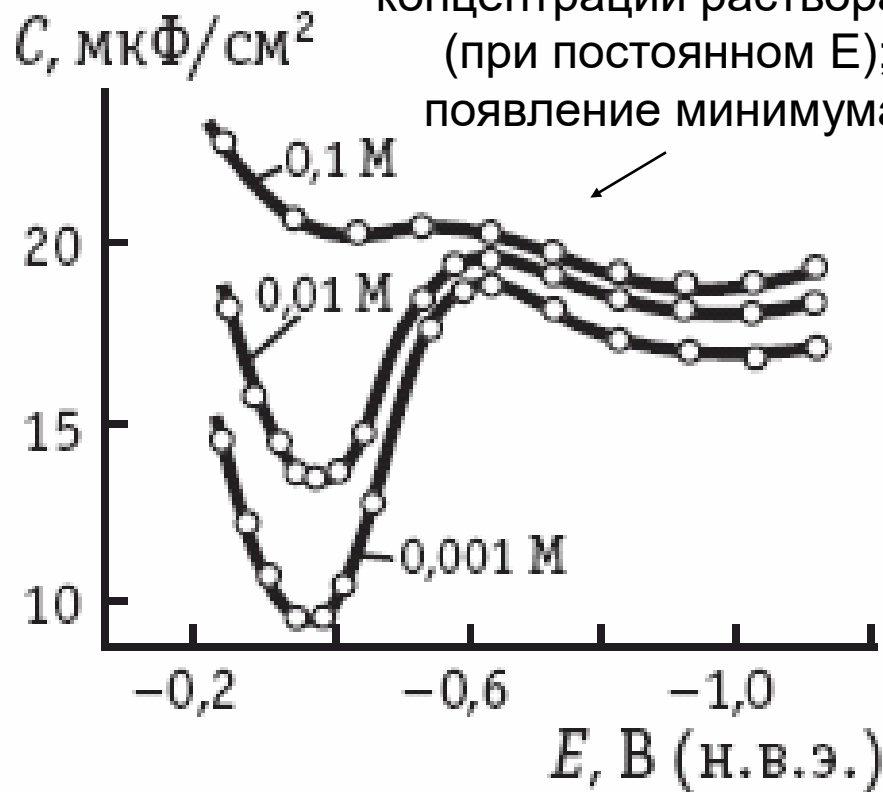
Снижение σ при специфической адсорбции



7.4

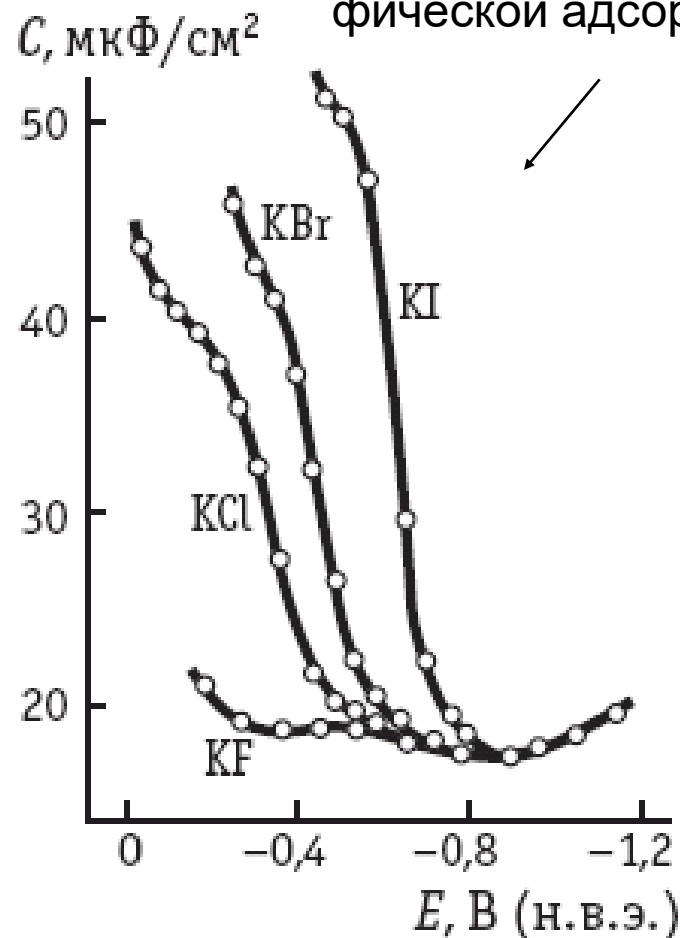


Снижение C при снижении концентрации раствора (при постоянном E); появление минимума



Кривые дифференциальной емкости

Рост C при специфической адсорбции



Электрокапиллярные явления

Уравнение Липпмана

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

Эксперимент

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

Капиллярный электрометр

$$\sigma, E; \sigma, a_i$$

$$C, E; C, a_i$$

Импеданс

$$q, E; q, a_i$$

$$\Gamma_i, E; \Gamma_i, a_i$$

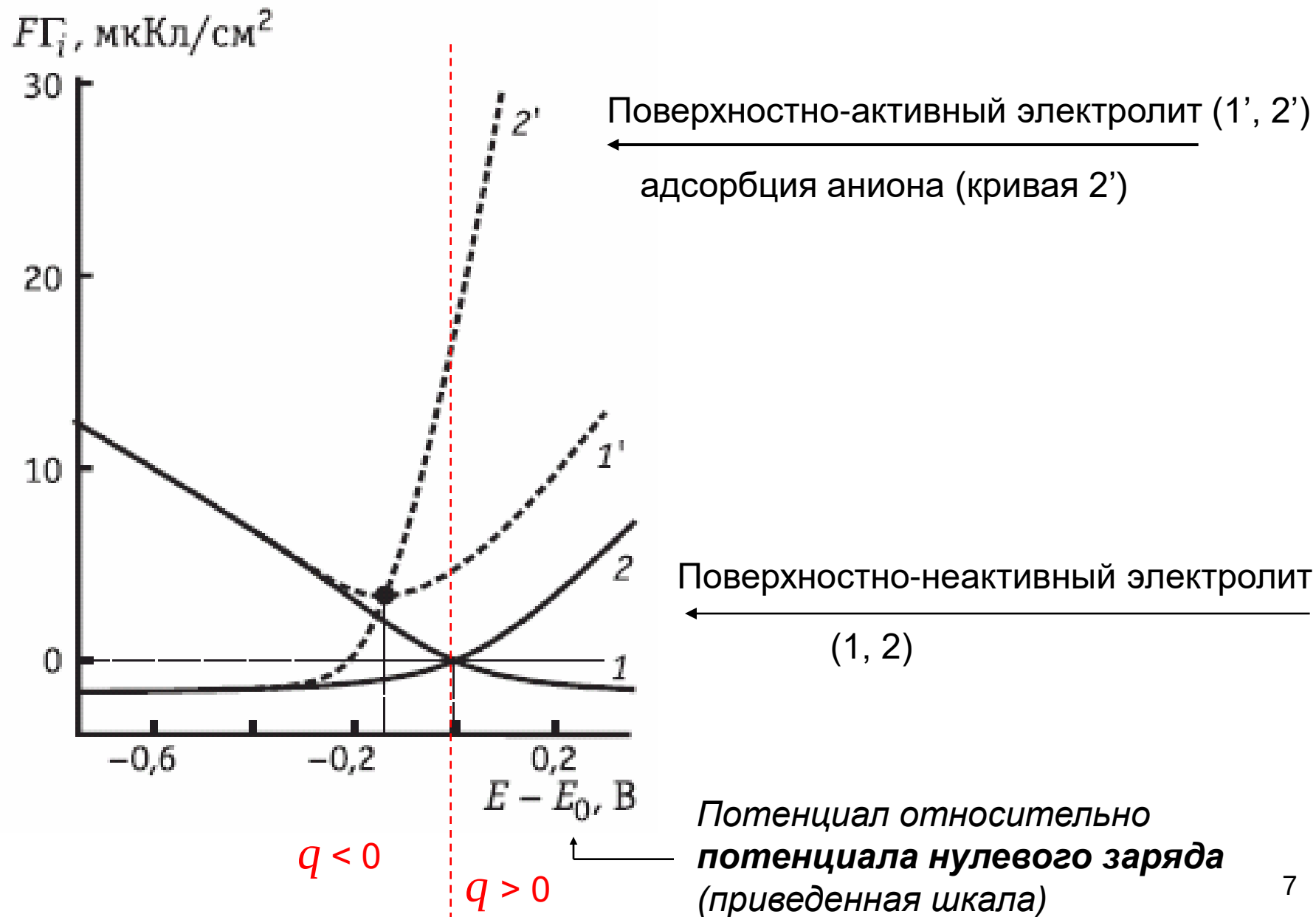
Вольтамперометрия

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

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

↑
Скорость развертки, В/с ⁶

Поверхностные избытки ионов



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

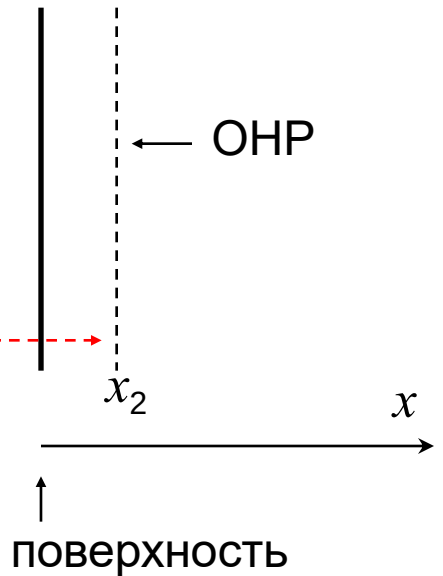
$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{2Fc}{\varepsilon_0\varepsilon} \operatorname{sh}\left(\frac{F\varphi}{RT}\right)$$

Уравнение Пуассона

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

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

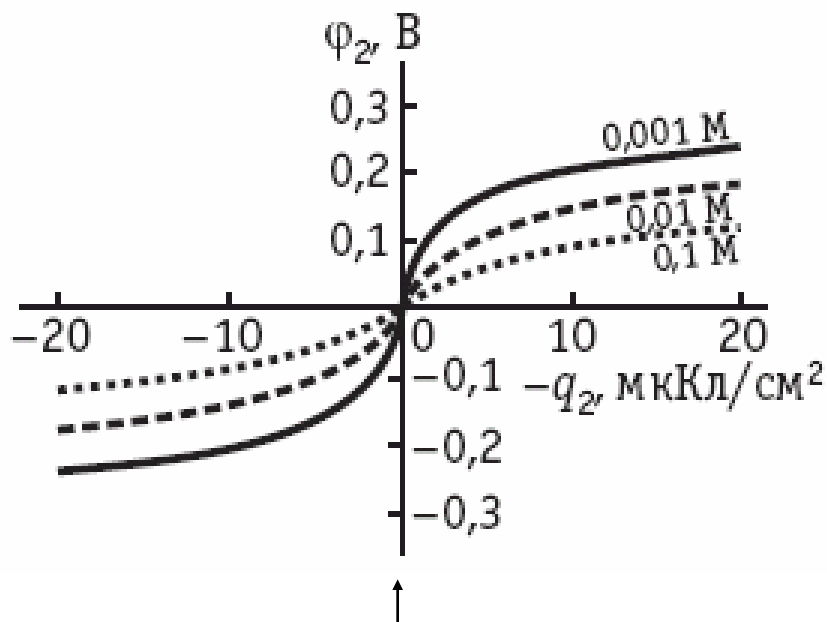
$$q = -2\sqrt{2RT\varepsilon_0\varepsilon}\sqrt{c} \operatorname{sh}\left(\frac{F\varphi_2}{2RT}\right)$$



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

$$\kappa^{-1}$$

- обратная дебаевская длина
(радиус ионной атмосферы)



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

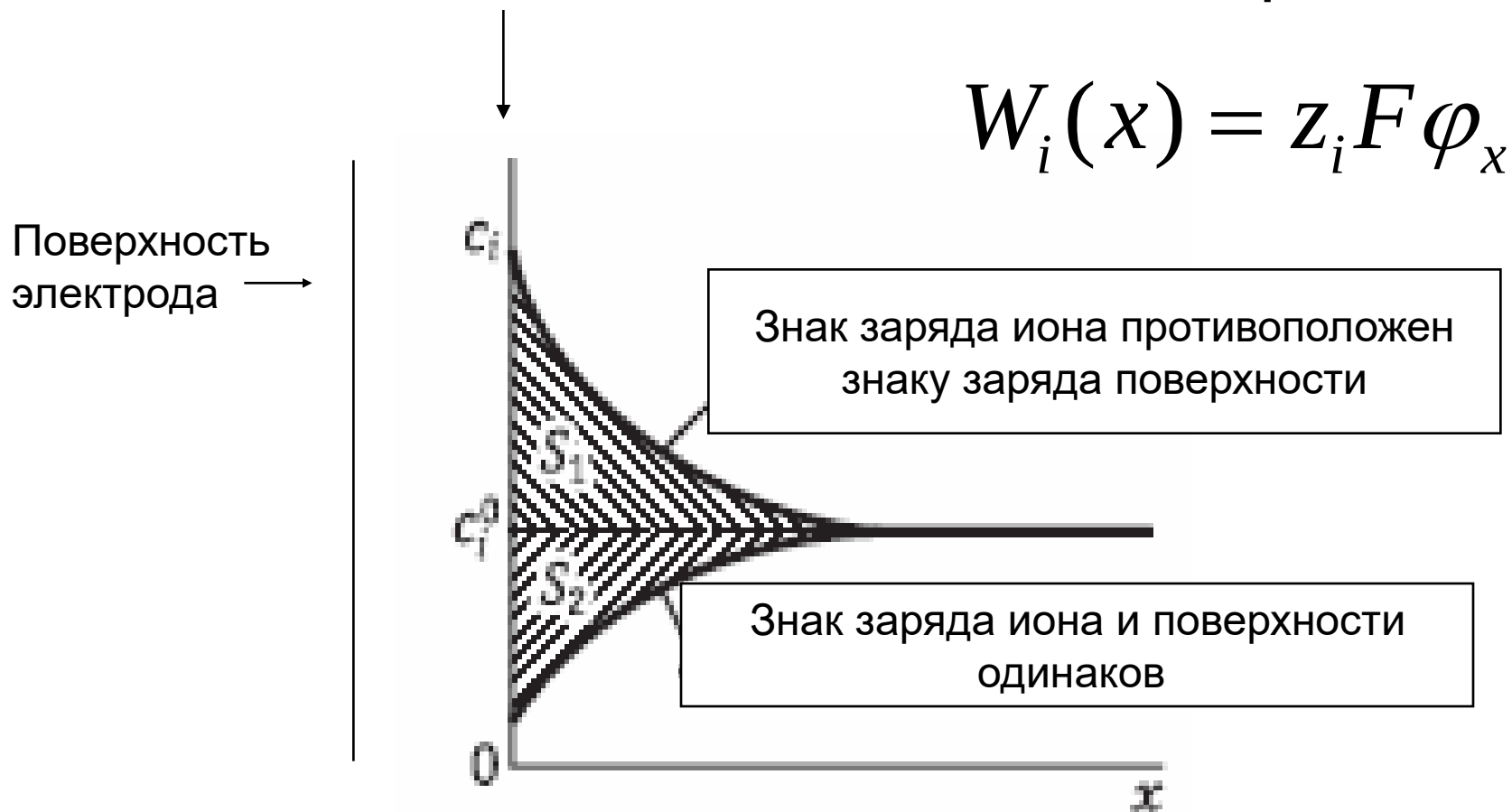
Разности потенциалов нулевого заряда металлов

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

«Приведенная» шкала потенциалов – 0 при п.н.з.



Расчет концентраций ионов на внешней плоскости Гельмгольца

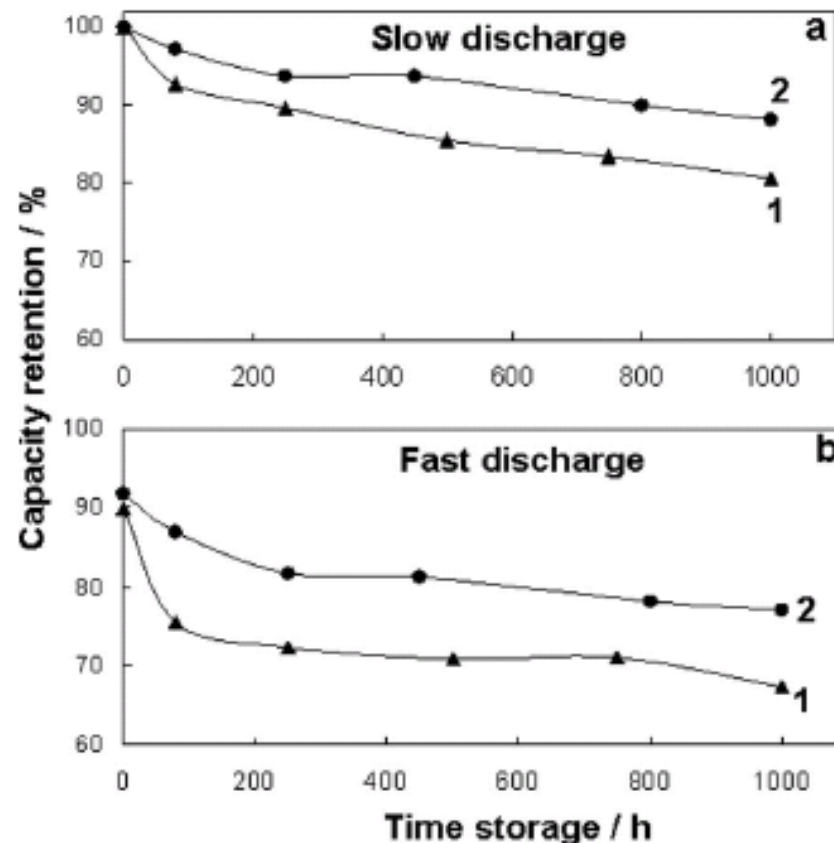
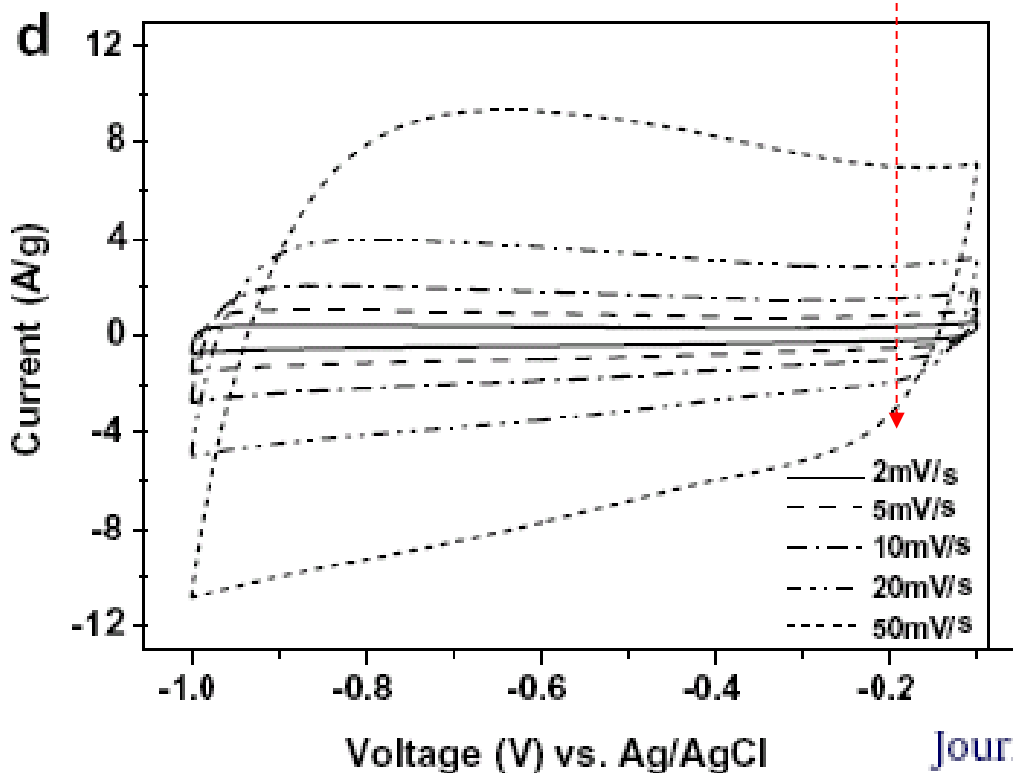


$$W_i(0) = z_i F \varphi_2 \quad c_i = c_i^0 \exp\left(-\frac{W_i}{RT}\right)$$

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

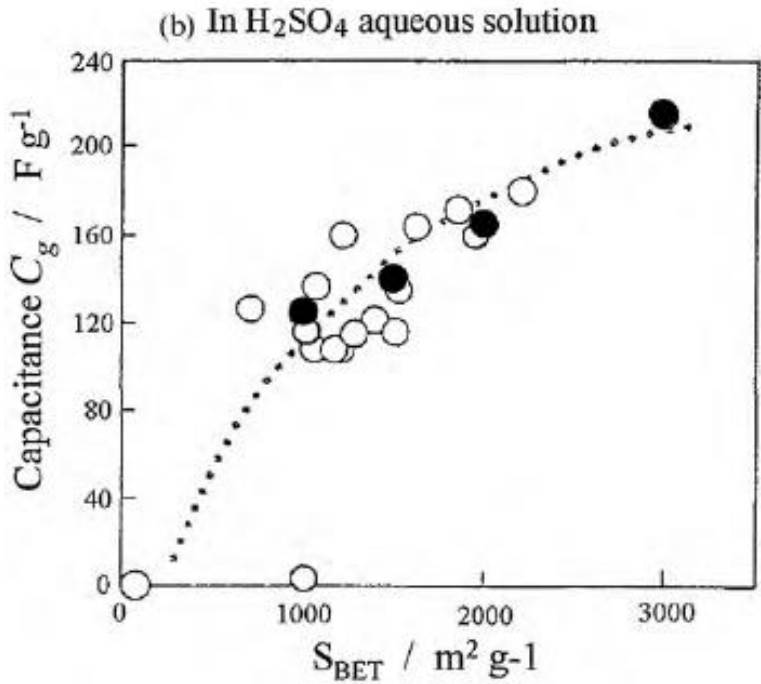
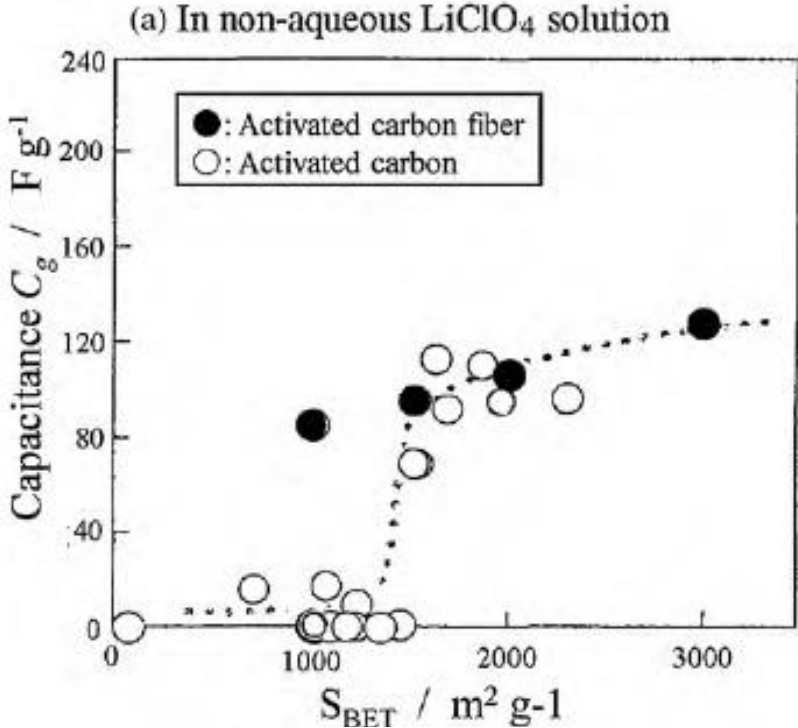
- $(C_2H_5)_4N \cdot BF_4$ (TEA⁺BF₄⁻)
- $(C_2H_5)_3(CH_3)N \cdot BF_4$ (TEMA⁺BF₄⁻)
- $(C_2H_5)_4P \cdot BF_4$ (TEP⁺BF₄⁻)
- $(C_4H_9)_4N \cdot BF_4$ (TBA⁺BF₄⁻)
- $(C_6H_{13})_4N \cdot BF_4$ (THA⁺BF₄⁻)
- $(C_2H_5)_4N \cdot CF_3SO_3$
- $(C_2H_5)_4N \cdot (CF_3SO_2)_2N$ (TEA⁺TFSI⁻)

Inorganic electrolytes

- H₂SO₄
- KOH
- Na₂SO₄
- NaCl
- Li·PF₆
- Li·ClO₄

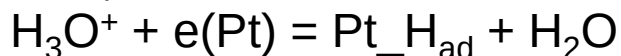
Solvents

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



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
($E = E_{\text{начальн}} + vt \rightarrow I$)

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

Хронопотенциометрия
 (кривые заряжения,
 $I = \text{const} \rightarrow E$)

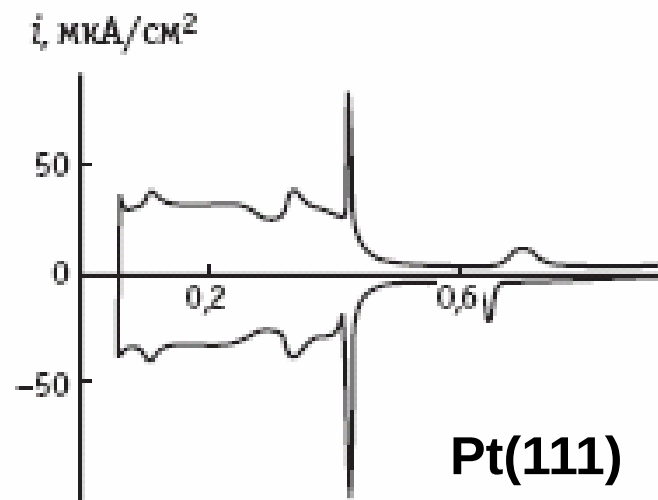
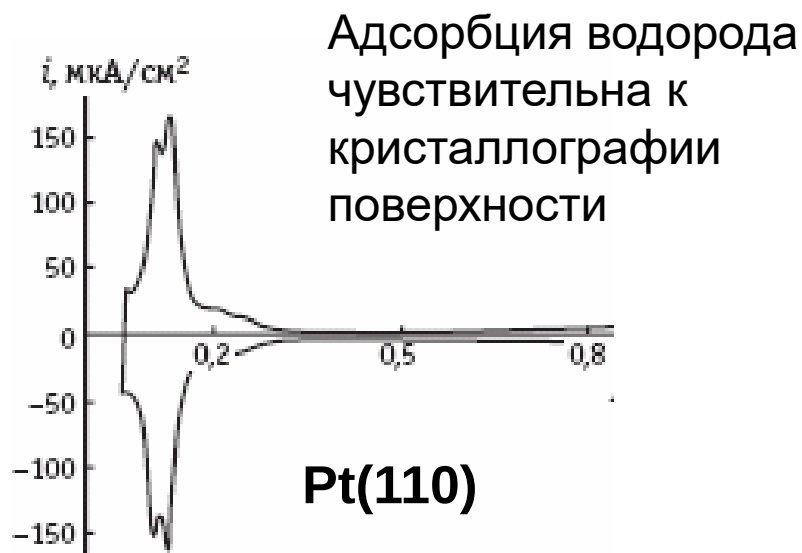
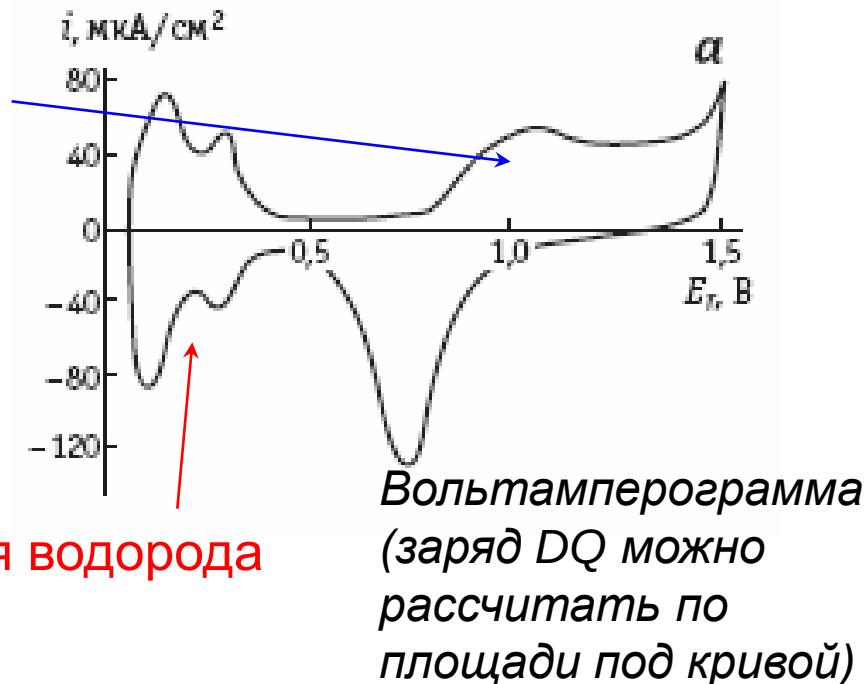
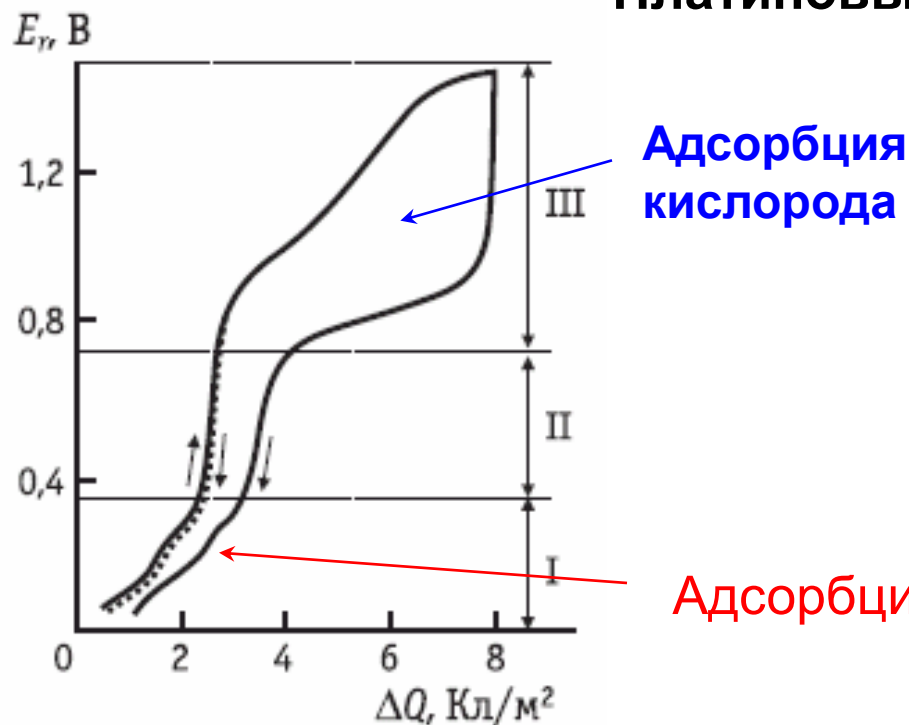
$$\Delta Q = I \cdot t$$

$$\longrightarrow A_i(E)$$

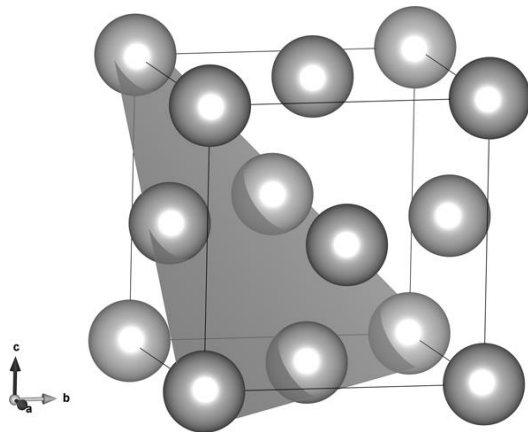
*Поправка на заряджение
ионного «двойного слоя»*

Кривая заряжения

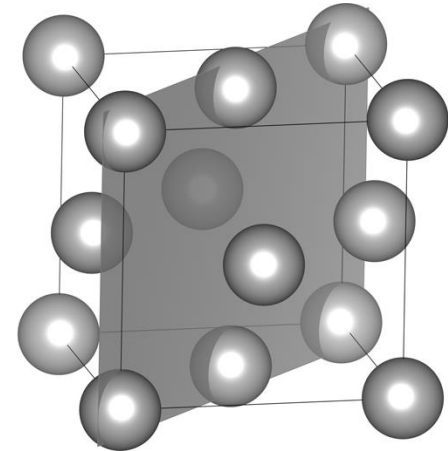
Платиновый электрод



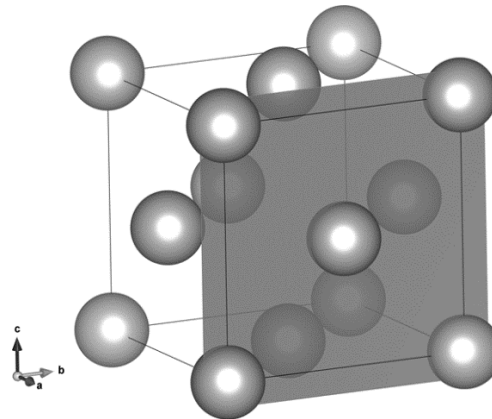
Элементарная ячейка гранецентрированной кубической решетки



(111)



(110)



(100)

Нужно для расчета числа доступных адсорбционных мест

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

Оценки:

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



Изменение состава раствора в результате формирования адсорбционного слоя на 1 см^2 истинной поверхности не превышает 1 наноля

Метод
радиоактивных
индикаторов



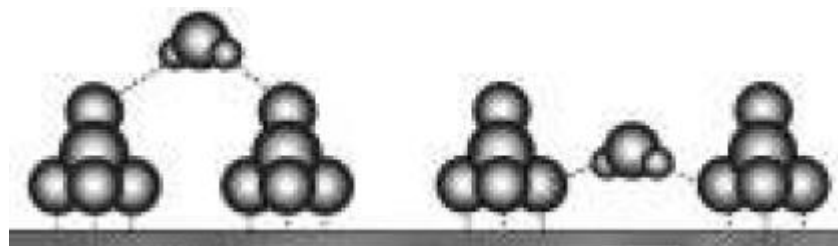
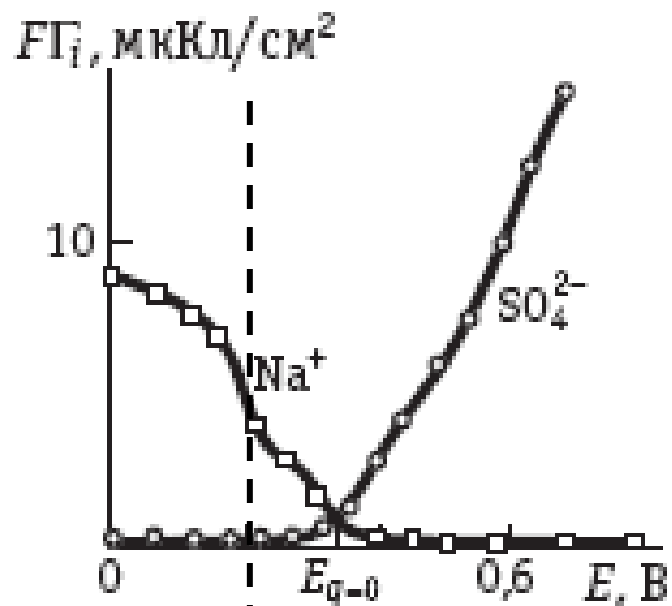
Прямое определение адсорбции возможно на электродах с развитой поверхностью из малого объема раствора

титрование

спектрофотометрия

электропроводность

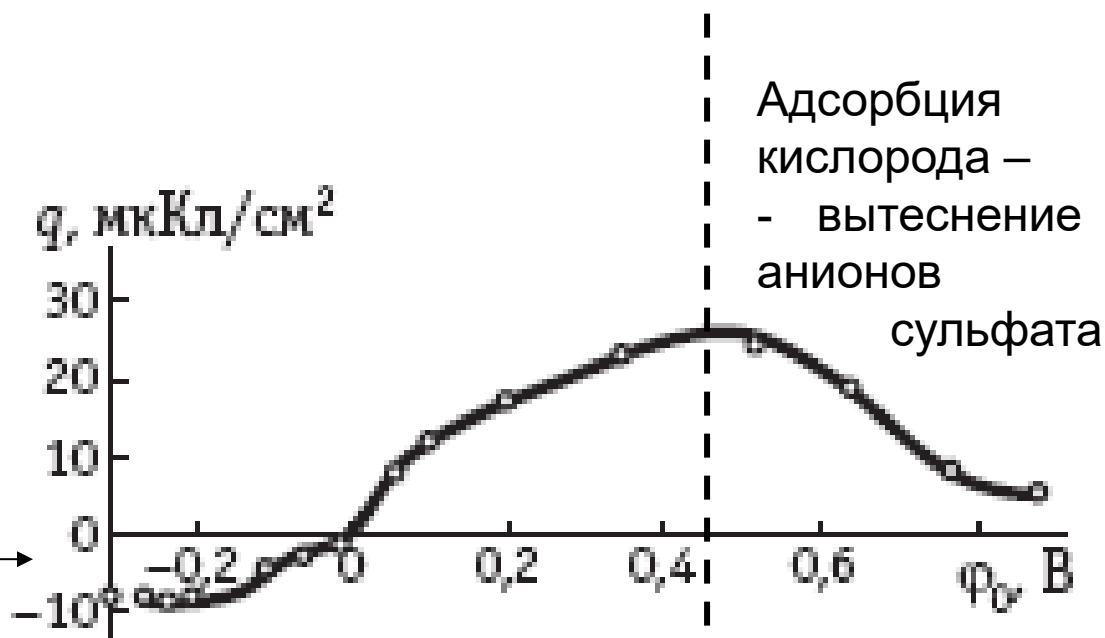
Адсорбция ионов – свободный заряд



← Метод радиоактивных индикаторов

Адсорбция
водорода –
вытеснение
катионов

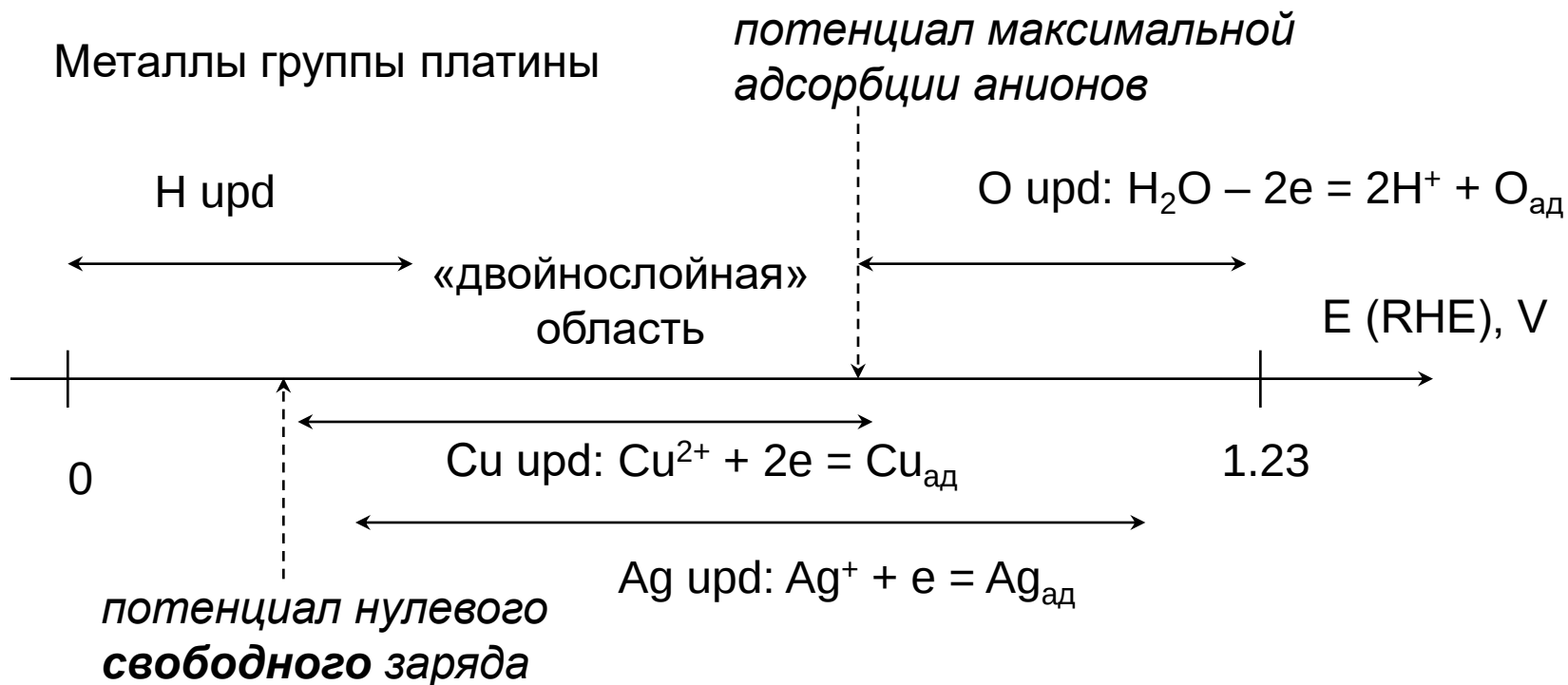
Адсорбционный метод →



Адсорбция
кислорода –
- вытеснение
анионов
сульфата

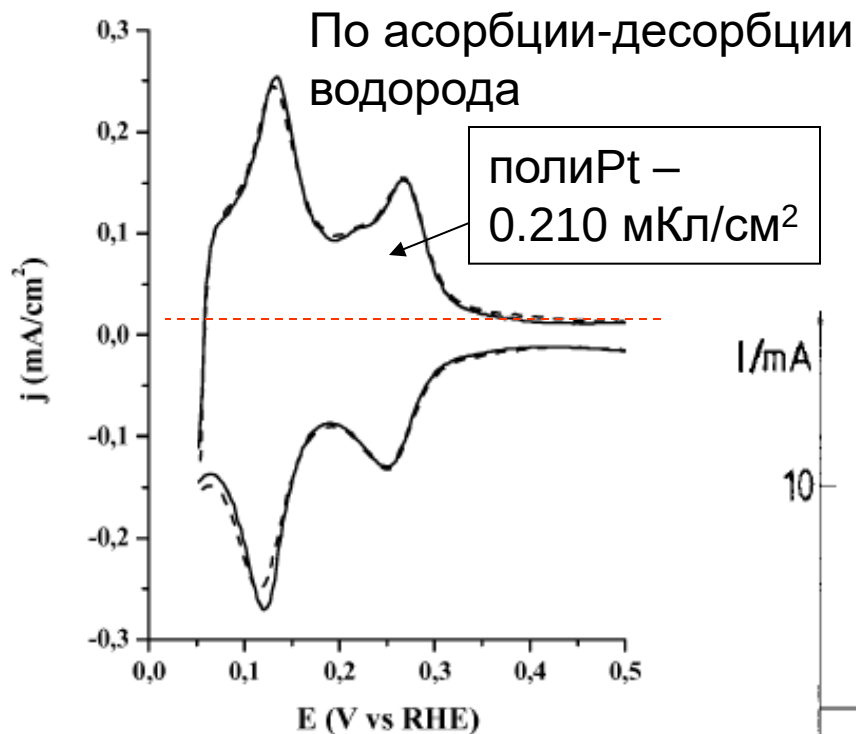
Совершенно поляризуемые электроды - соадсорбция

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

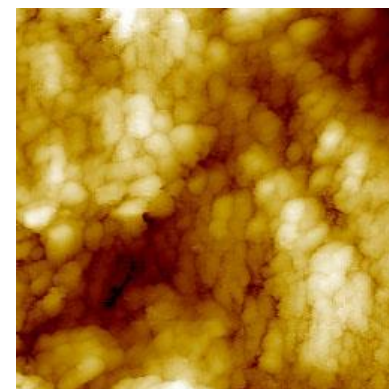


RHE – reversible hydrogen electrode
(обратимый водородный электрод в том же растворе)

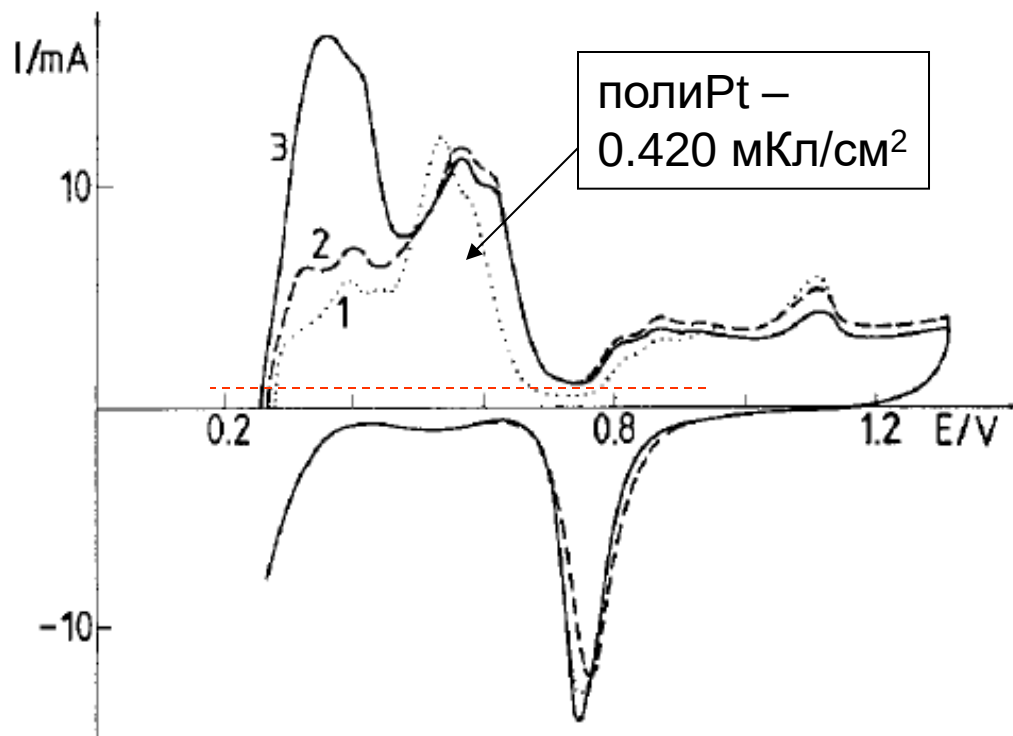
Определение истинной поверхности *in situ*



Величина удельного заряда
определяется числом атомов
на единице поверхности, то есть
кристаллографией.



← 300 нм →



Органические адсорбаты – **необратимая** (деструктивная) **адсорбция**

Определение поверхности и состава смешанных адсорбционных слоев *in situ* по десорбции CO

