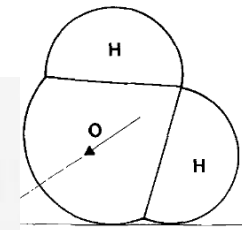
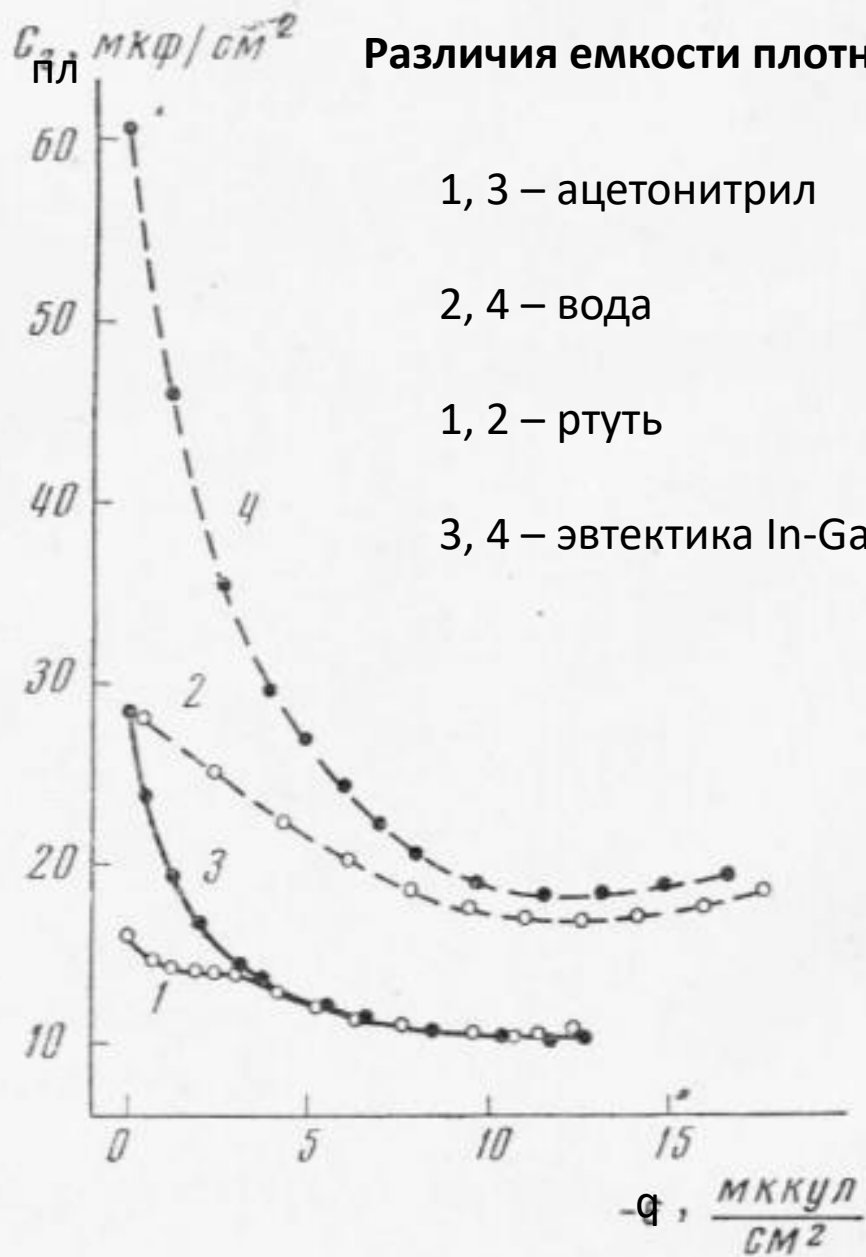


плотный слой



Различия емкости плотного слоя на разных металлах

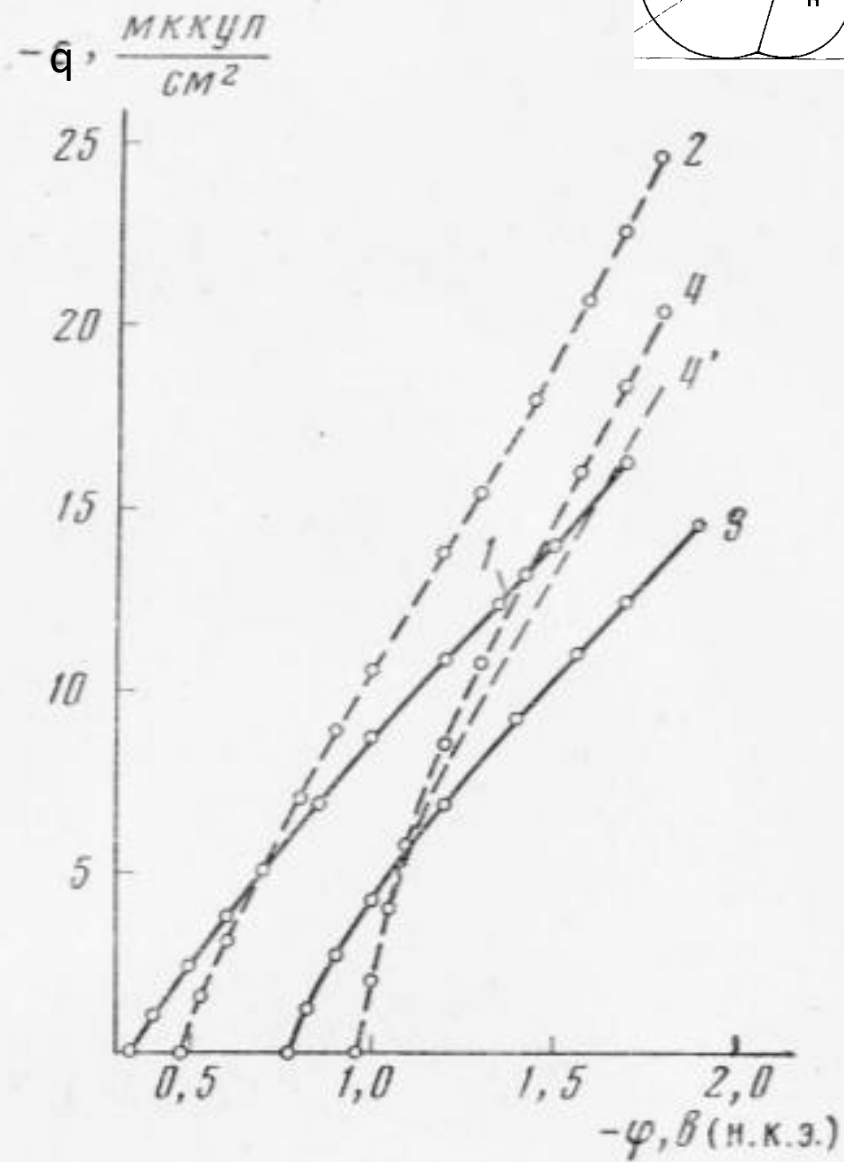


1, 3 – ацетонитрил

2, 4 – вода

1, 2 – ртуть

3, 4 – эвтектика In-Ga



Определение истинной поверхности (рекомендации IUPAC)

2.3 Parsons–Zobel plot

This method rests on the comparison of the experimental data with the double layer theory. The difference with respect to the previous one is that this is a multiple-point and not a single-point method.

2.3.1 Principles. Originally, the method stemmed from the application of the Gouy–Chapman–Stern theory of the double layer refined by Grahame (GCSG model), according to which the interface is depicted as equivalent to two capacitors in series. The interfacial capacitance per unit surface area is given by (ref. 25):

$$1/C = 1/C^i + 1/C^d \quad (3.1)$$

where C^d is the capacitance associated with the diffuse layer (on the solution side of the interface) and C^i is the inner layer capacitance associated with an ion-free layer of solution adjacent to the solid surface. The model predicts that C^d depends on the electrolyte concentration while C^i is not directly measurable but it can be derived from eqn.(3.1) provided the ions are not specifically adsorbed. If the interface has an area A , eqn.(3.1) may be rewritten as:

$$1/\tau C = 1/\tau C^i - 1/A C^d \quad (3.2)$$

where C^d is given by the Gouy–Chapman theory in terms of the unit surface area (SI units: $F\ m^{-2}$). Subscript T has been introduced – cf eqn(1.2) – to denote the total capacitance, ie $\tau C = CA$ (SI units: F). The experimental evidence indicates that C^i is in fact independent of electrolyte concentration in the

Графики Парсонса-Цобеля

Ag(100)

J. Electroanal. Chem.
224 (1987) 285

Грань Ag(100) в поверхностно-неактивном электролите

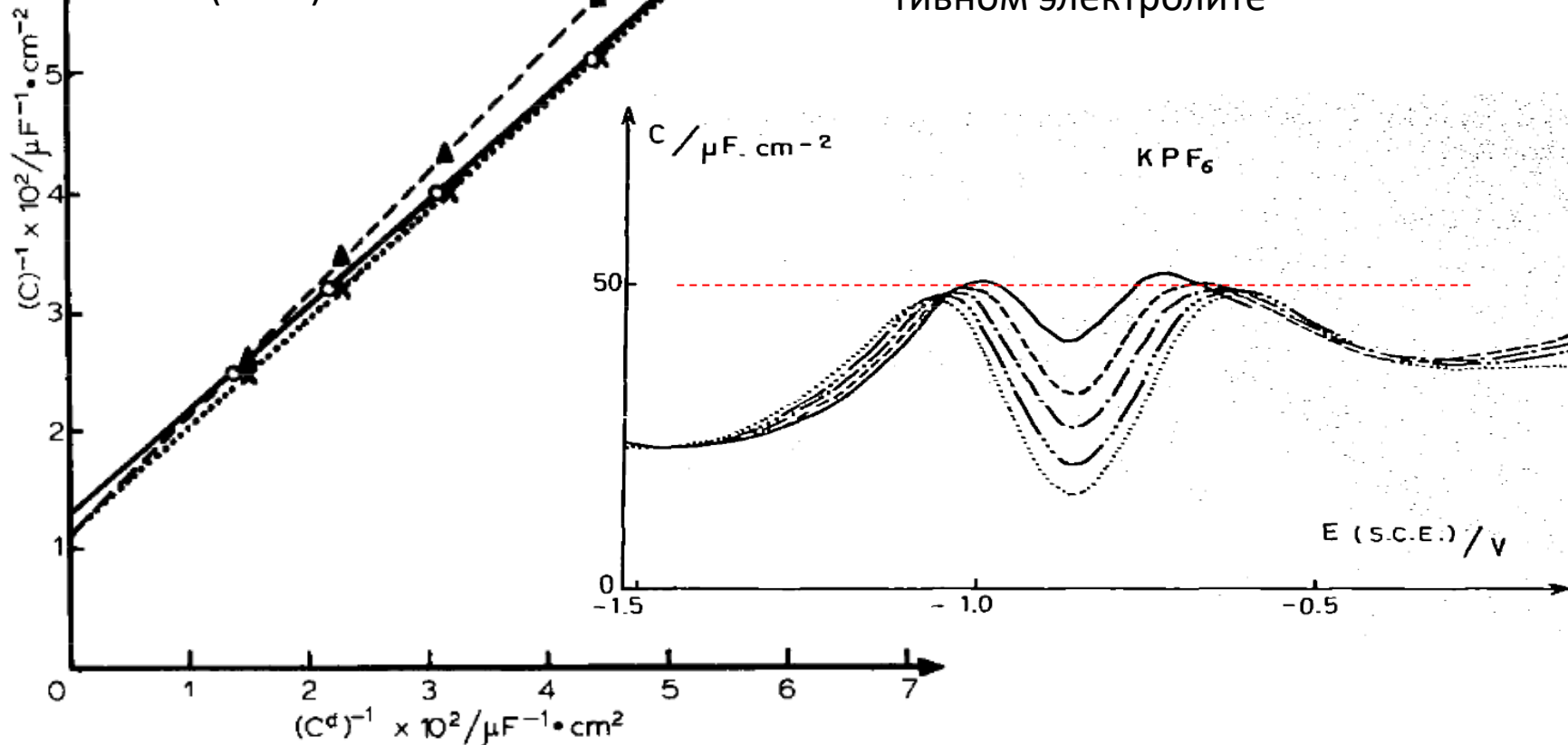
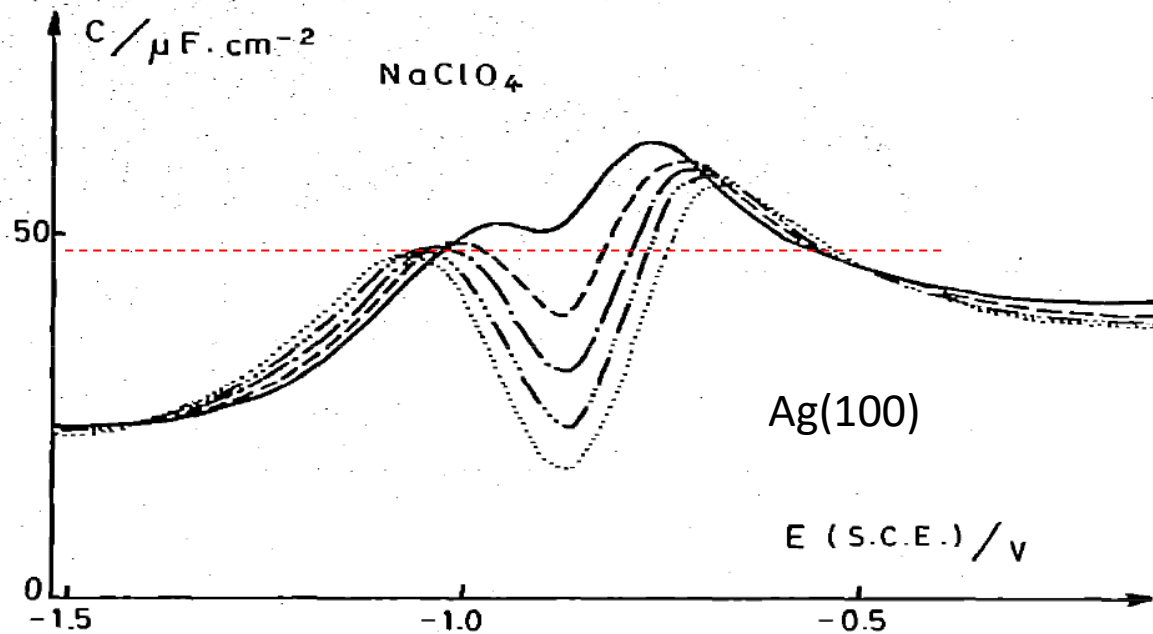
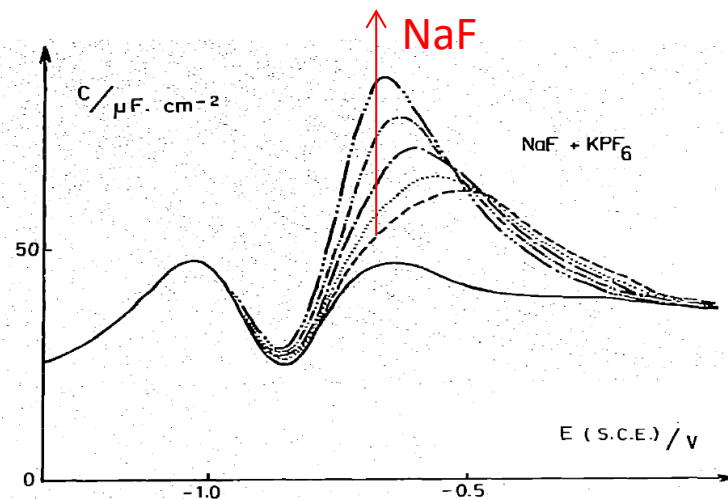
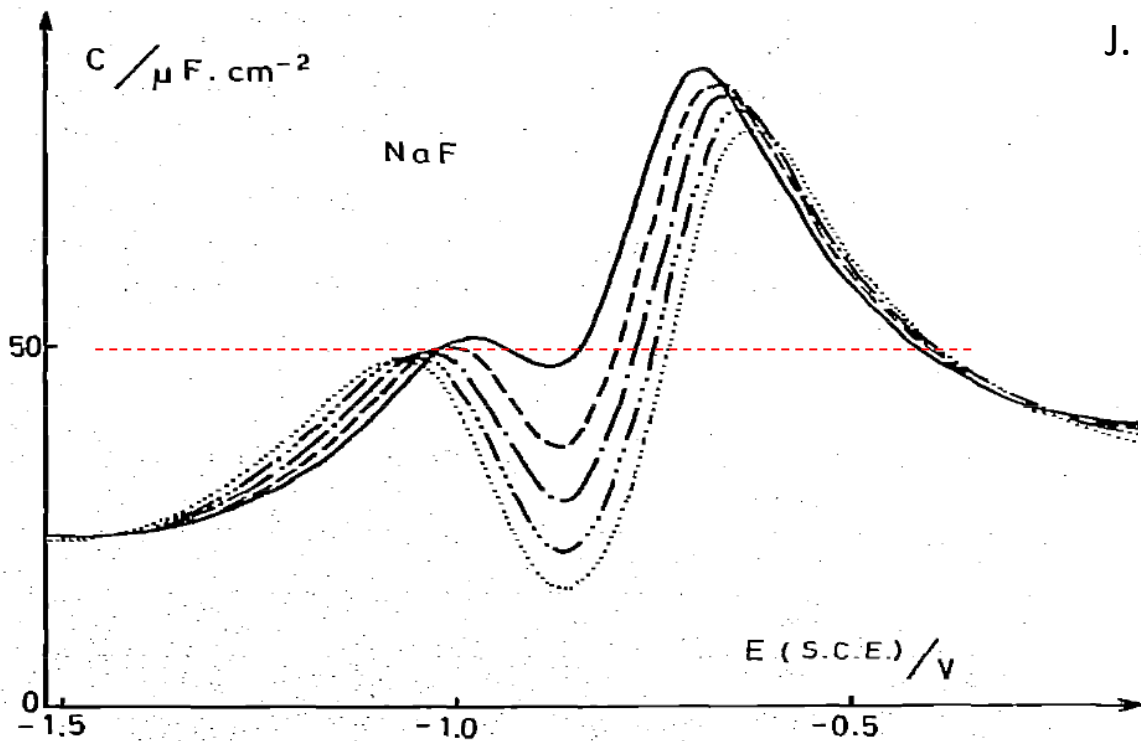


Fig. 1. Inverse of the measured capacity of the double layer C at the pzc as a function of the inverse of the calculated capacity of the diffuse layer C^d for the (100) face of silver. (—○—) KPF_6 completely dissociated; ($\cdots \times \cdots$) KPF_6 partially dissociated; ($--\blacktriangle--$) C values corrected for crystalline heterogeneity.



Специфическая адсорбция анионов на Ag(100)

J. Electroanal. Chem. 224 (1987) 285



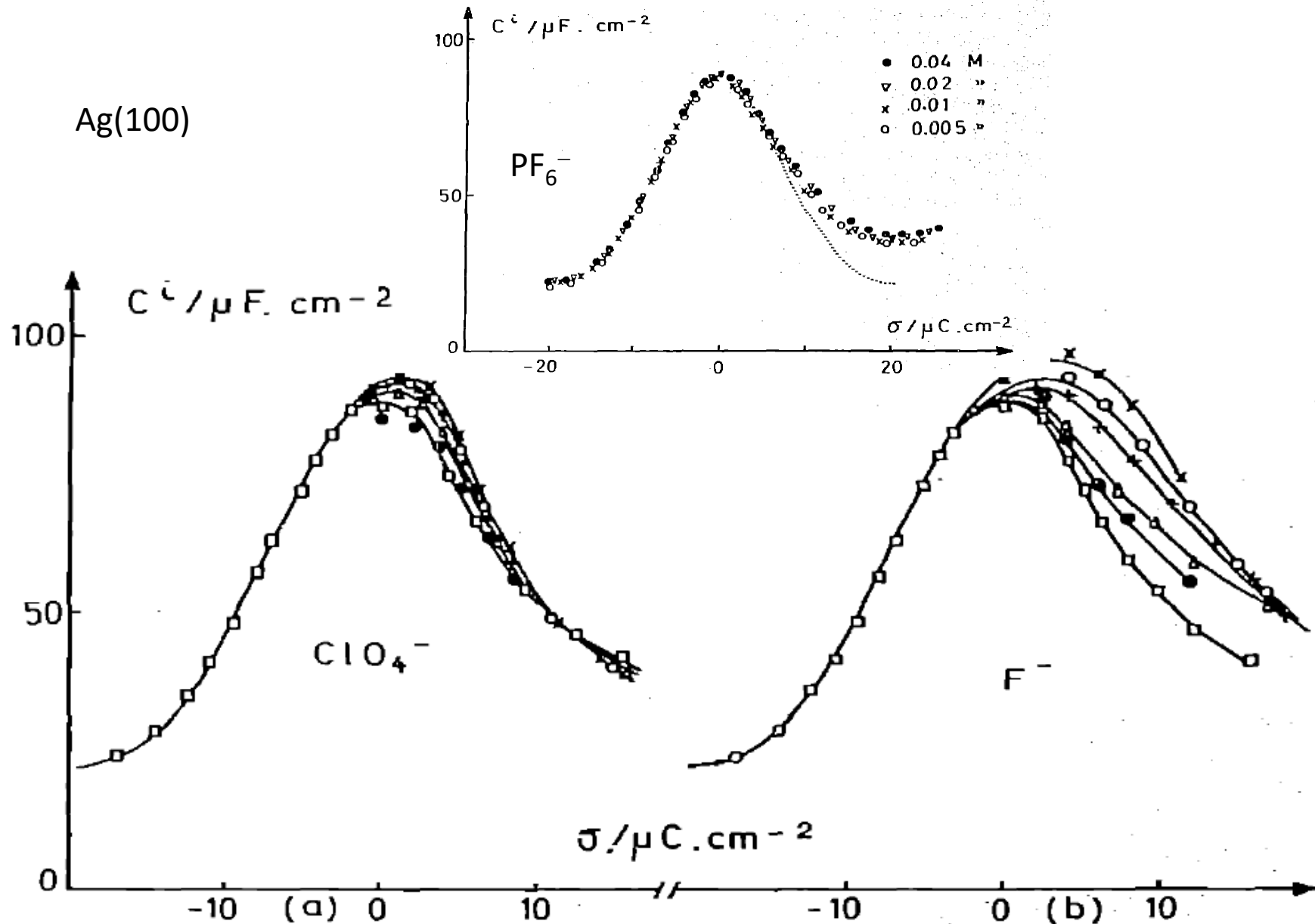
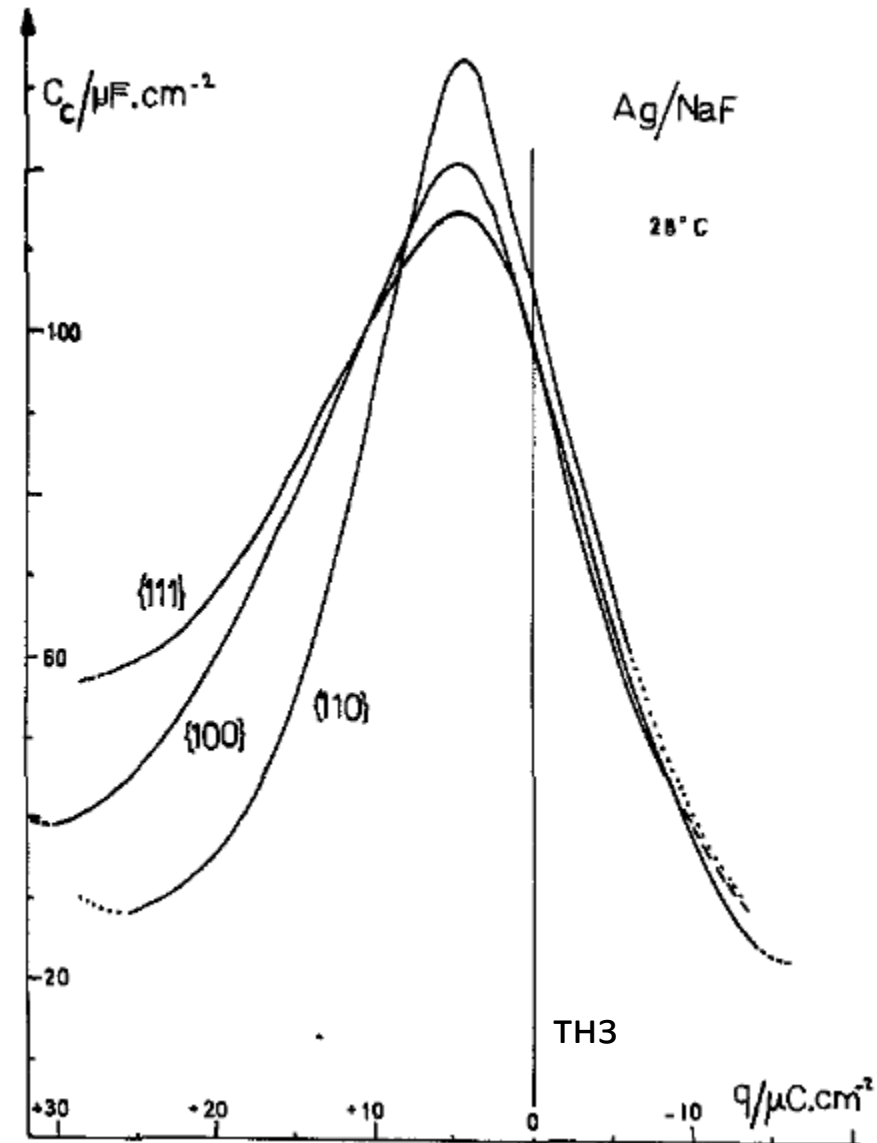
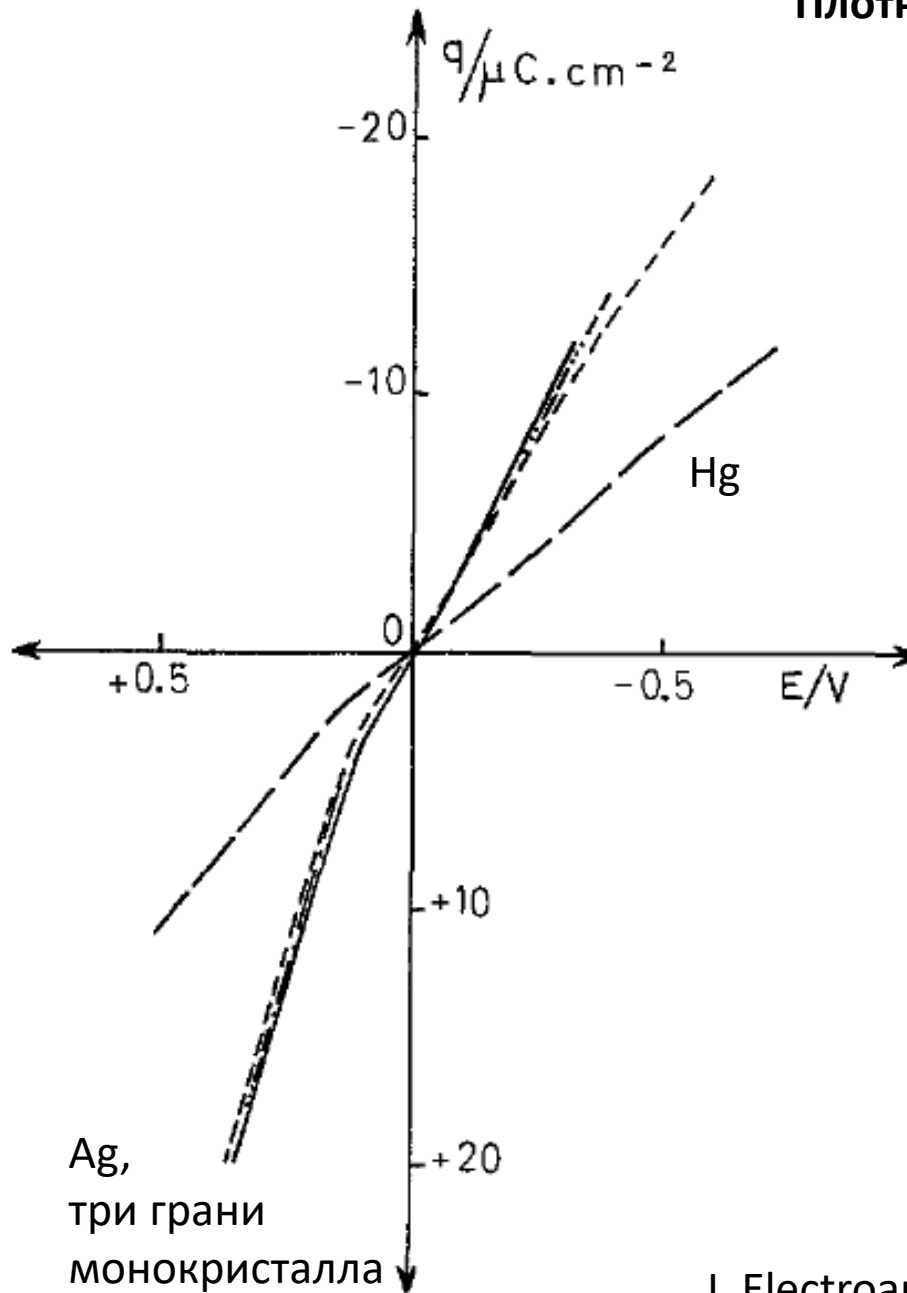


Fig. 11. Total inner-layer capacity as a function of electrode charge and bulk concentration of perchlorate (a) and fluoride (b) for the (100) face of silver/ x M NaX + (0.02 - x) M KPF_6 systems, where X is ClO_4^- or F^- . $x = (\square) 0$; $(\bullet) 0.00125$; $(\Delta) 0.0025$; $(+)$ 0.005; (\circ) 0.01; (\times) 0.02.

Плотный слой на разных гранях



Сравнение с
поликристаллической
поверхностью Ag

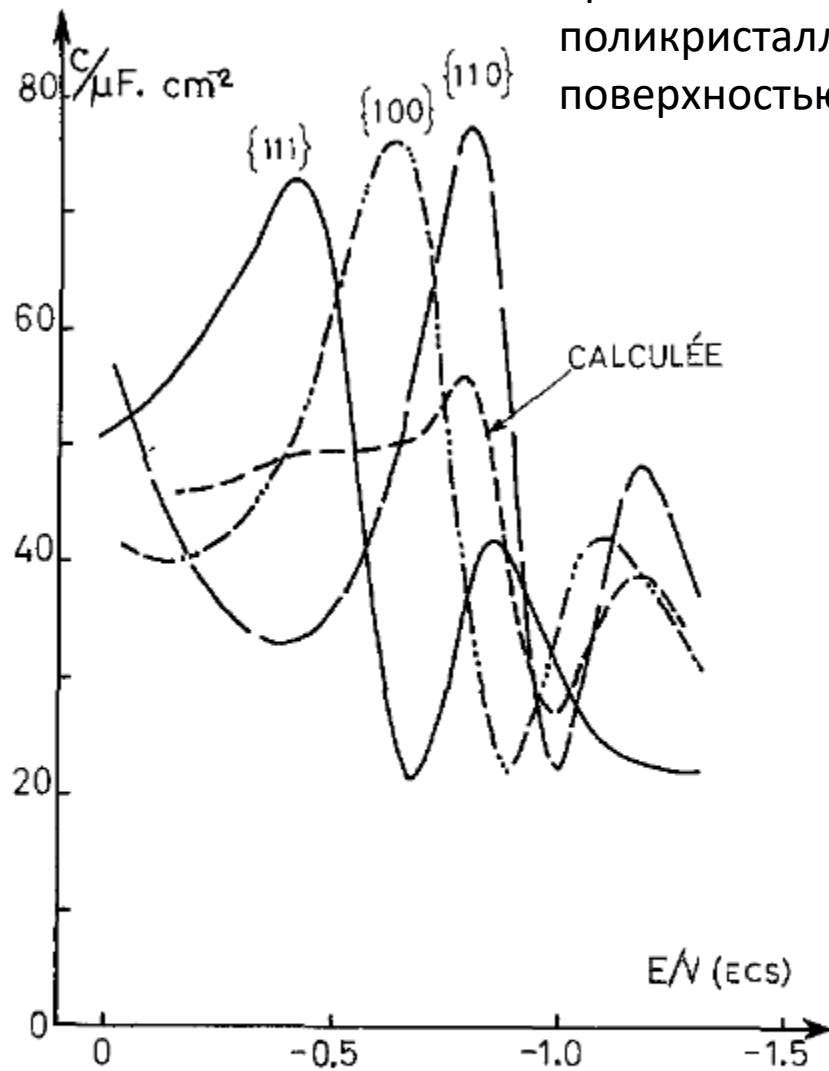


Fig. 16. Courbes capacité différentielle-potential d'électrodes monocristallines d'argent {111}, {100} et {110} et courbe calculée, solution 0.01 M en NaF.

J. Electroanal. Chem.
45 (1973) 301

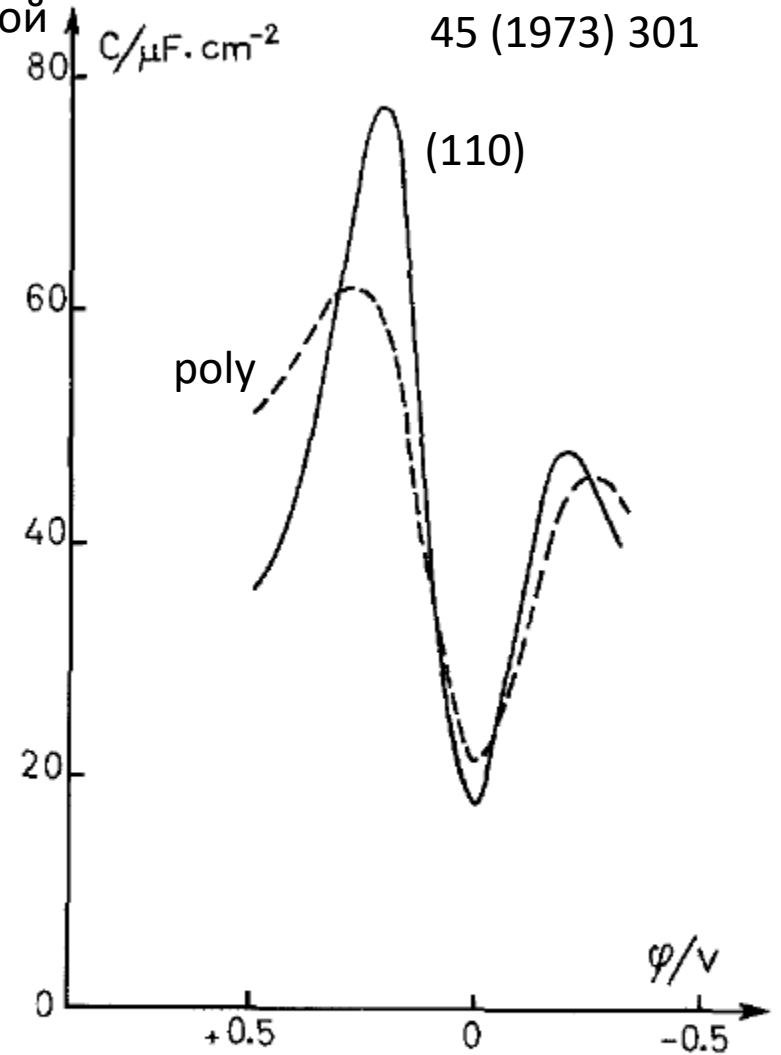
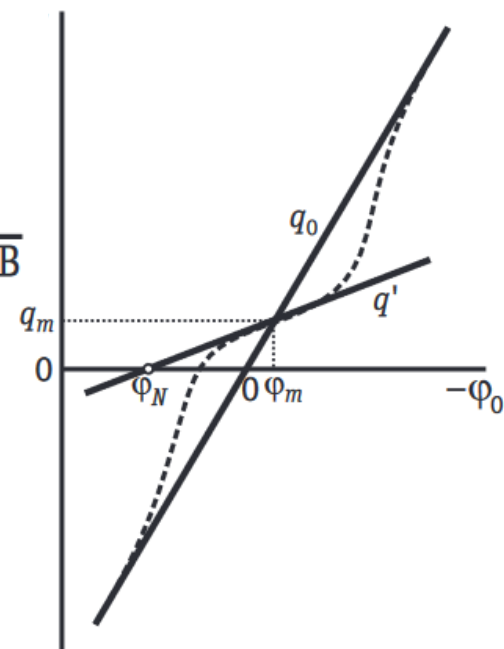
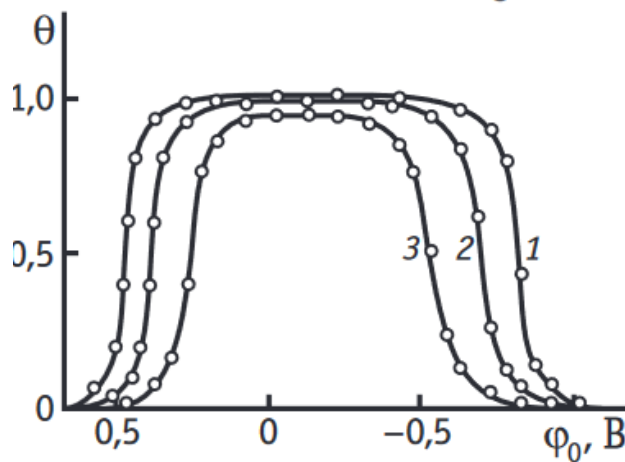
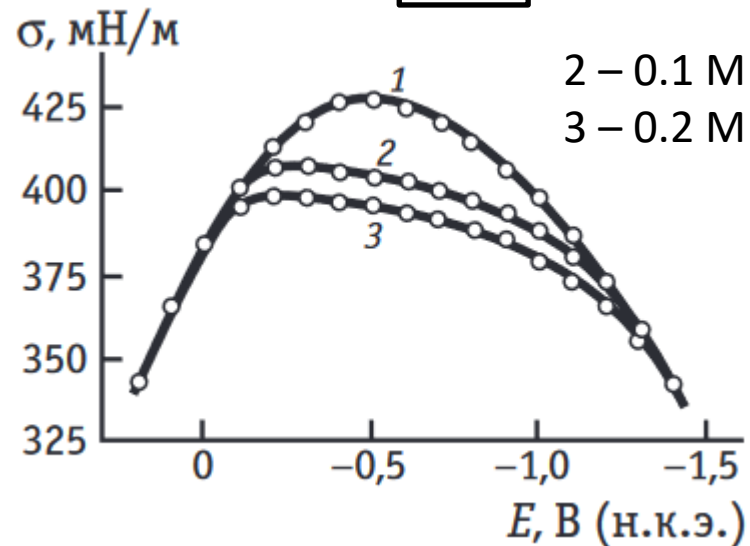
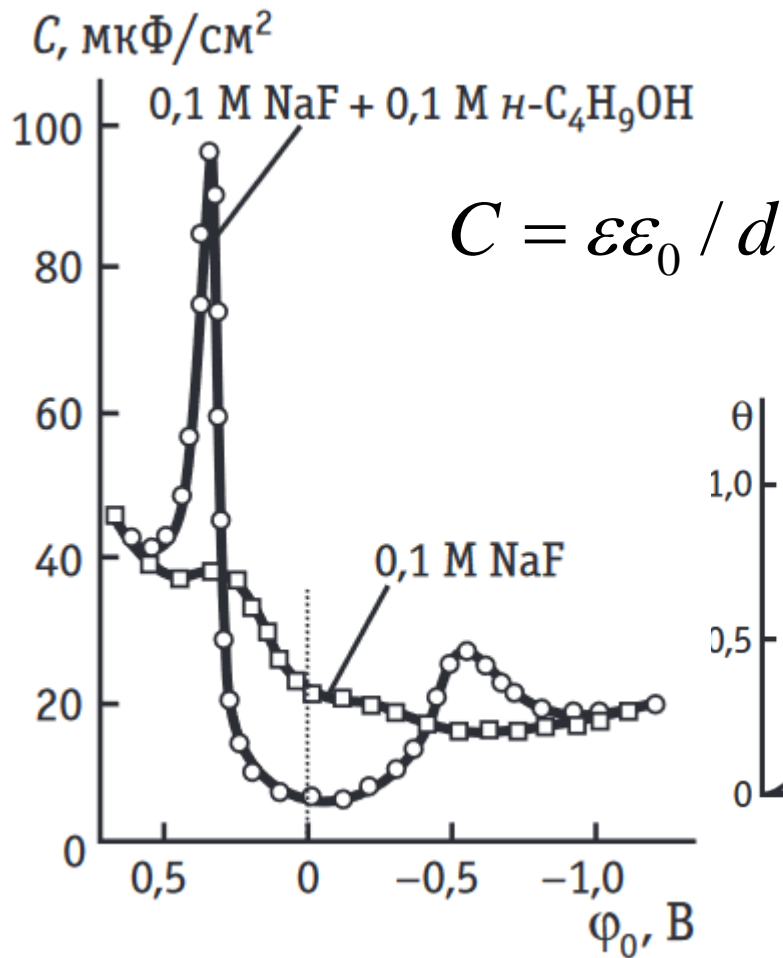


Fig. 17. Courbes capacité différentielle-potential rationnel d'électrodes polycristalline et monocristalline {110} d'argent, en solution 0.005 M. 20 Hz; 26 mV s⁻¹. (—) {110}; (---) polycristalline.

Адсорбция органических молекул (н-бутанол на ртути)

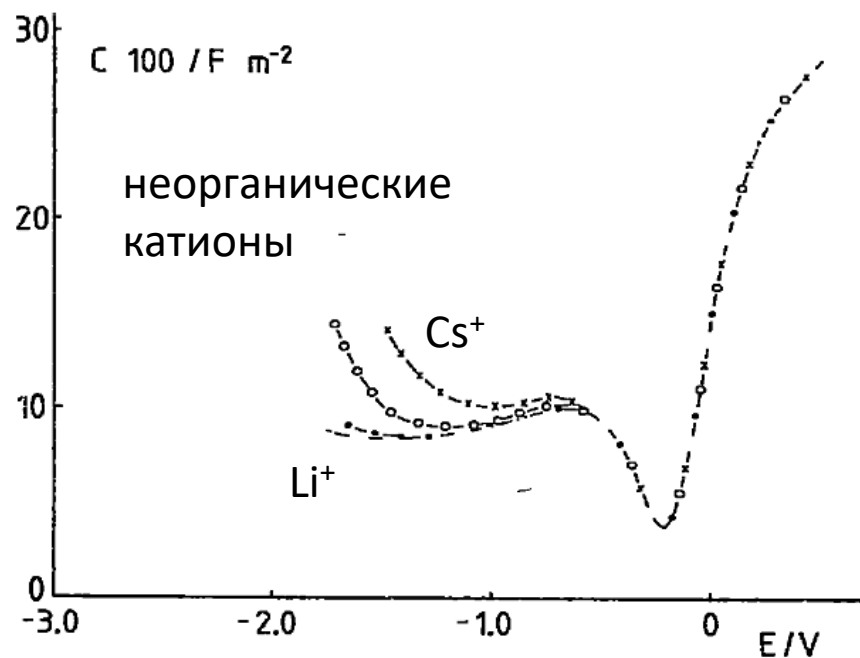
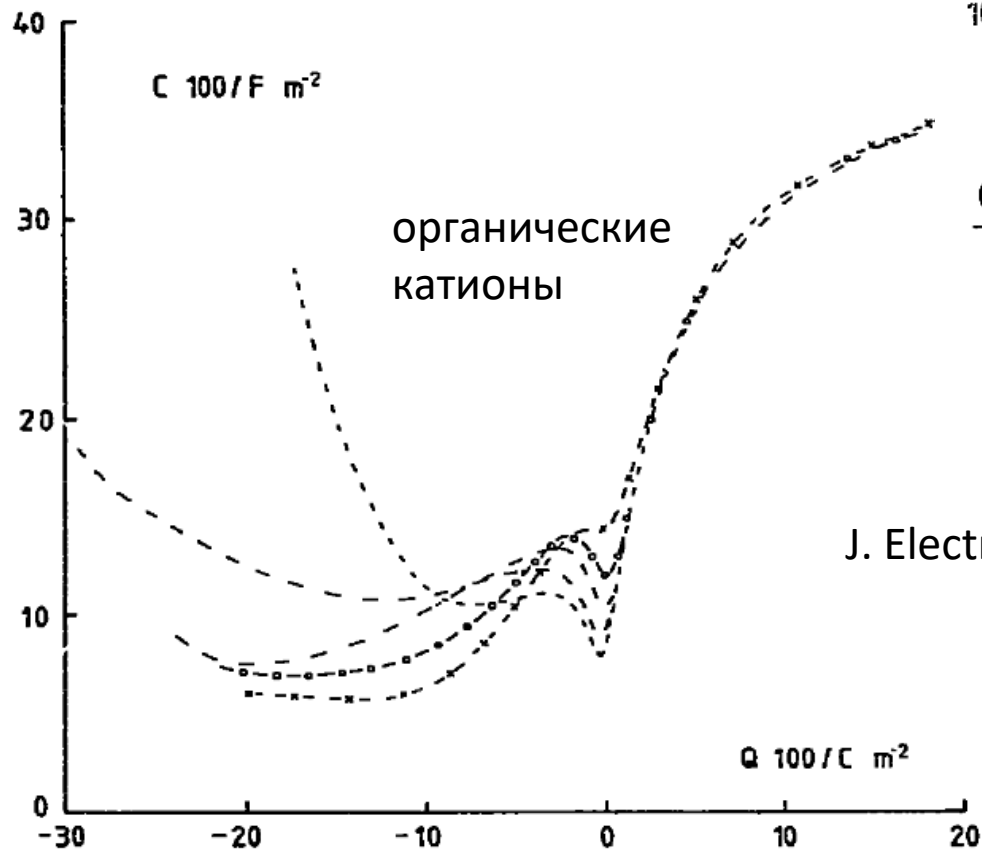
7.14



Десорбируется при больших по абсолютной величине зарядах.

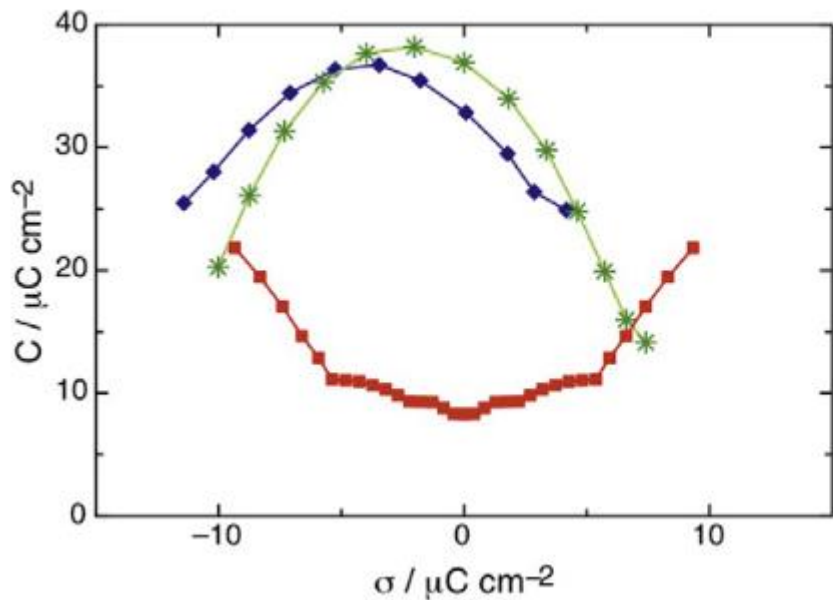
Пики в области десорбции – неравновесные.

Ртуть в ацетонитриле



J. Electroanal. Chem. 183 (1985) 315

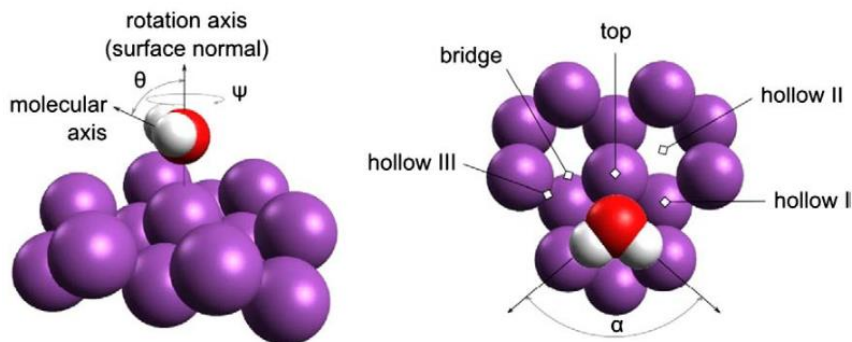
Fig 8 Capacity-charge curves at $c = 10^{-2} M$. (---) NH_4^+ ; (-●-) TMA, (-·-·-) TEA, (-○-) TPA, (-●-x-) TBA



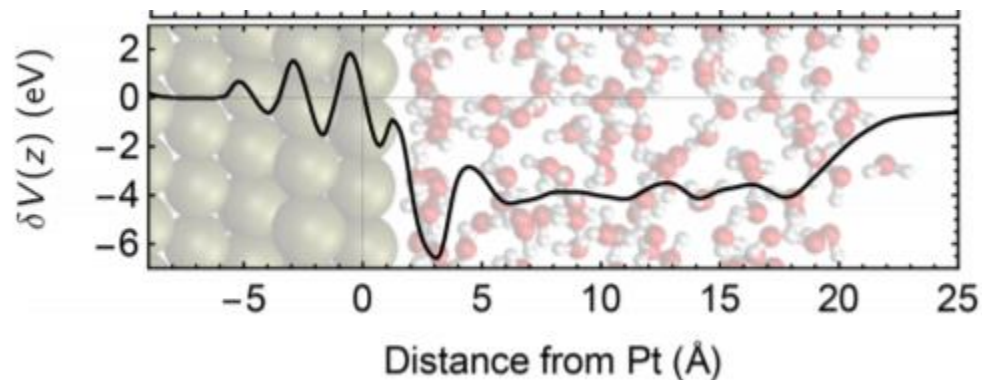
- ◆ Ag(111) with adsorption
- * Ag(111)
- graphite

Аналитическая теория

J. Electroanal. Chem. 856 (2020) 113664



Квантовая химия, кластерный подход



Молекулярная динамика

Короткие обзоры: Curr. Opinion Electrochem. 14 (2019) 1; 19 (2020) 129

СОВЕРШЕННО ПОЛЯРИЗУЕМЫЙ ЭЛЕКТРОД: адсорбция с переносом заряда

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.

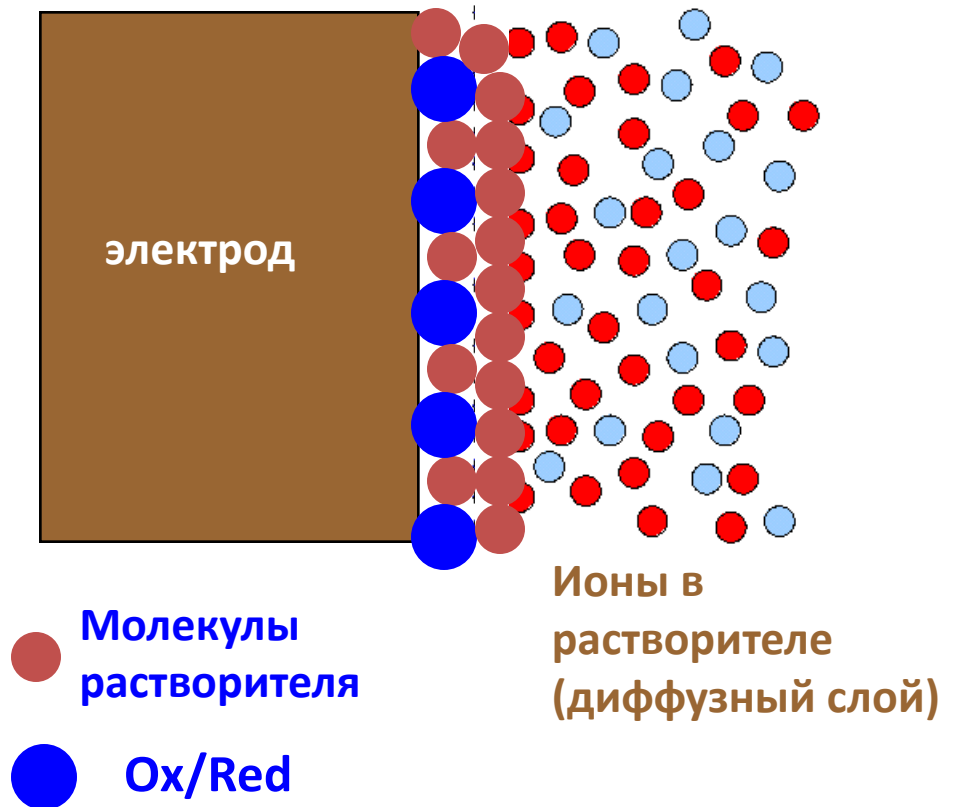
В обоих случаях в стационарных условиях при постоянном потенциале ток не протекает (зарядание заканчивается). Если же Ox и(или) Red существуют в растворе, ток продолжает течь все время – это **неполяризуемый электрод.**

Строение межфазной границы, совершенно поляризуемый электрод (все еще условно!)

Отличие:
адсорбция с переносом заряда
(это всегда хемосорбция)

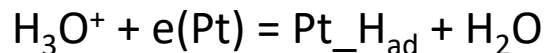
В результате переноса заряда с аниона (или на катион) получаются *адатомы*.

В плотной части «двойного слоя» всегда оказывается более одного компонента.



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

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

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

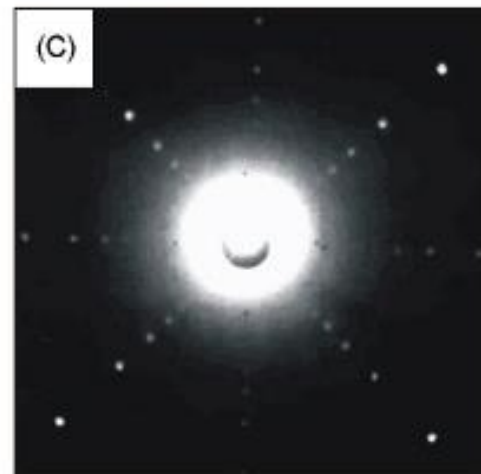
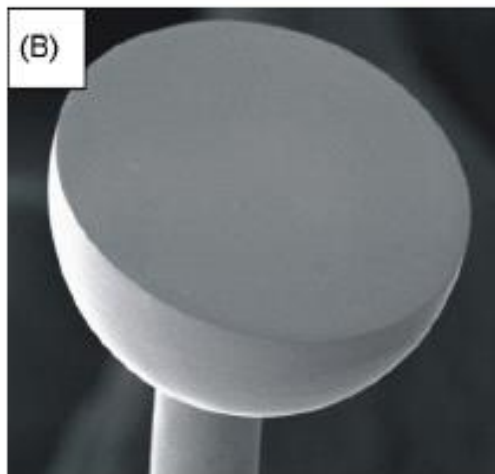
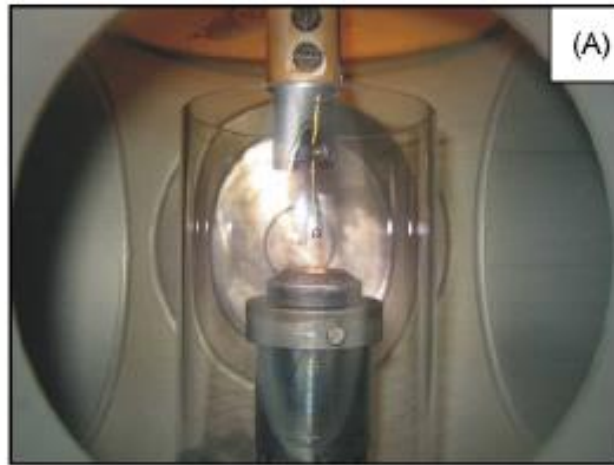
$$\Delta Q = I \cdot t$$

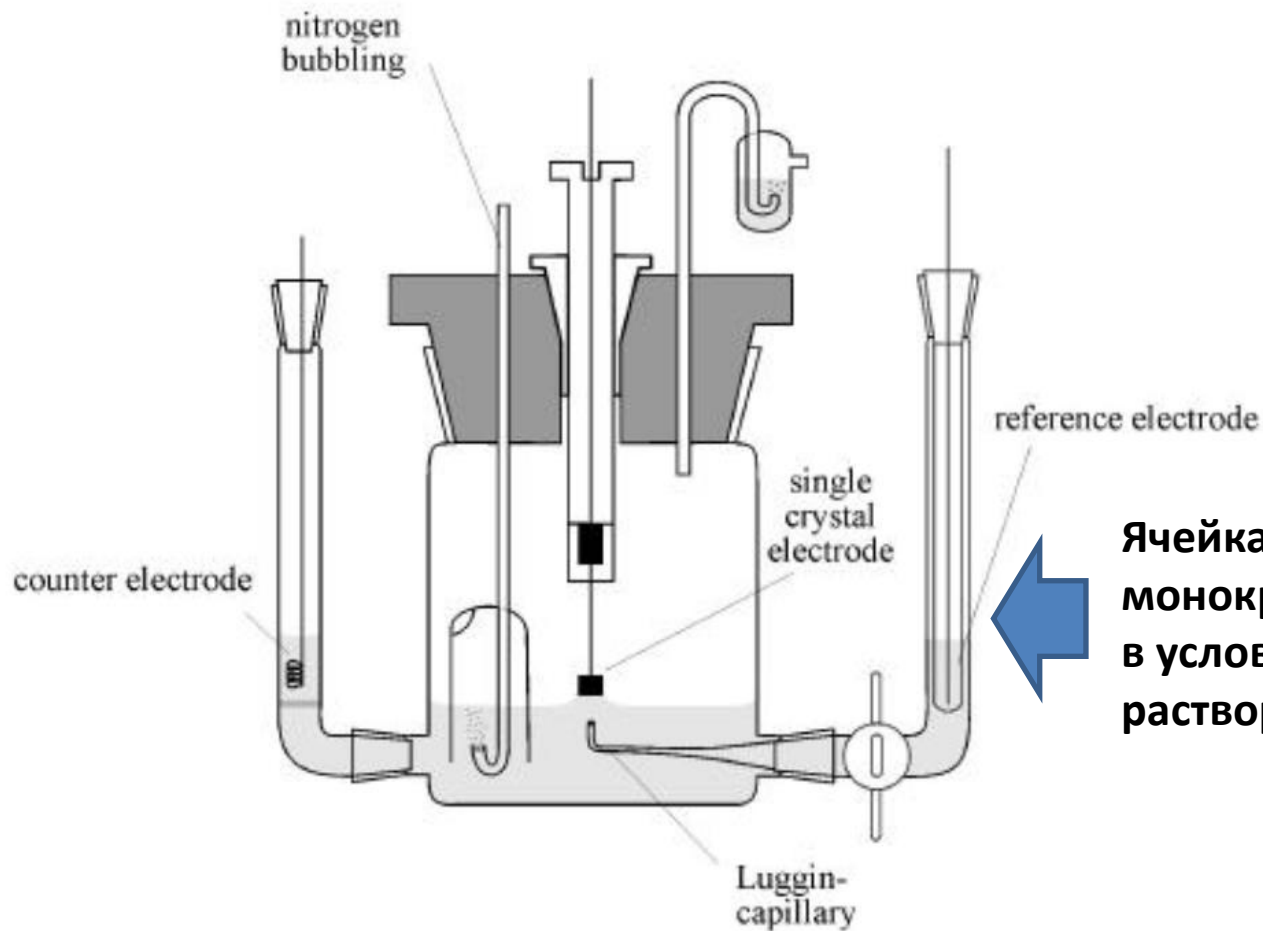
$$\longrightarrow A_i(E)$$

Поправка на заряжение
 ионного «двойного слоя»

Монокристаллические электроды

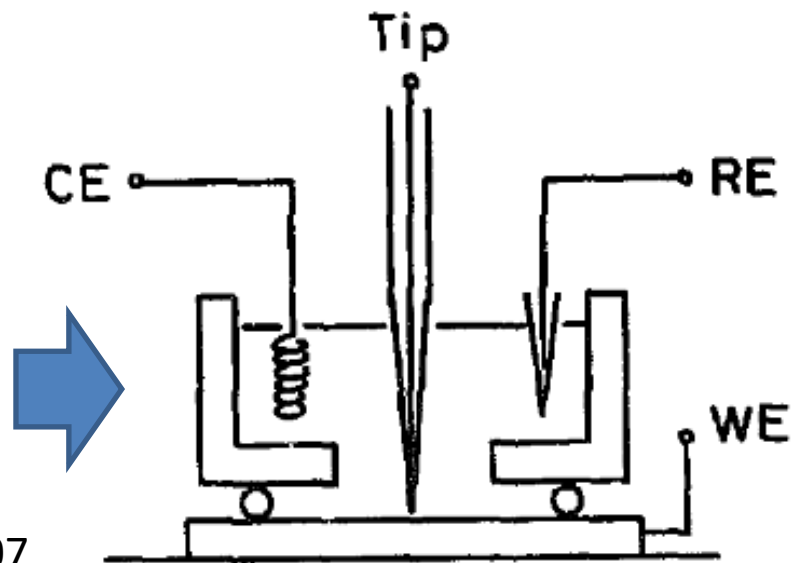
Получение: метод J. Clavilier



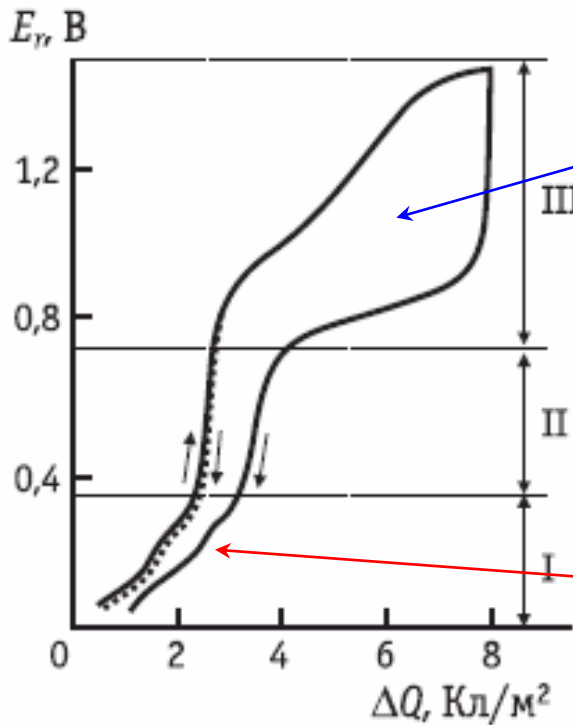


Ячейка для измерений на монокристаллических электродах в условиях контакта с мениском раствора

Прижимная ячейка для измерений на монокристаллических электродах (в том числе годится для параллельной зондовой микроскопии)



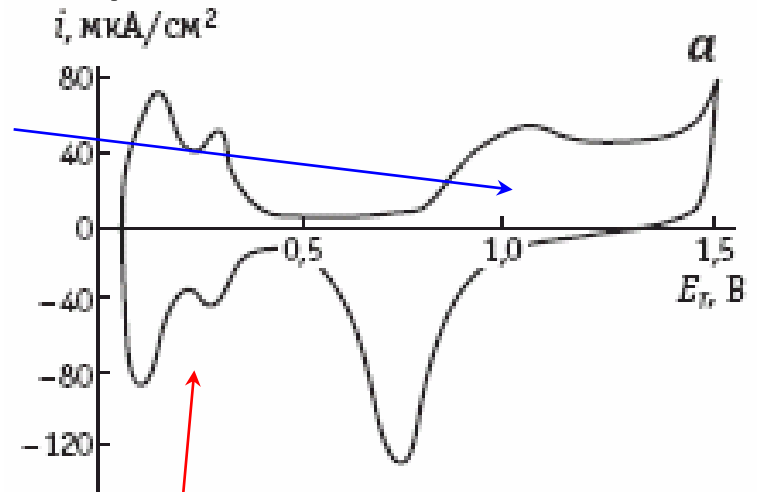
Кривая заряжения



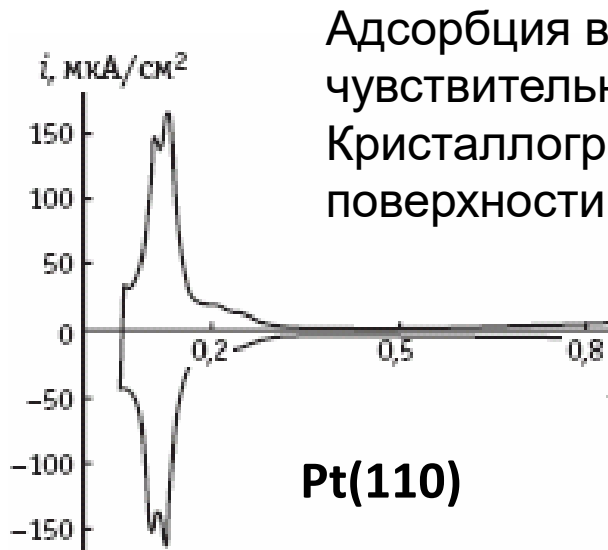
Платиновый электрод

Адсорбция кислорода

Адсорбция водорода

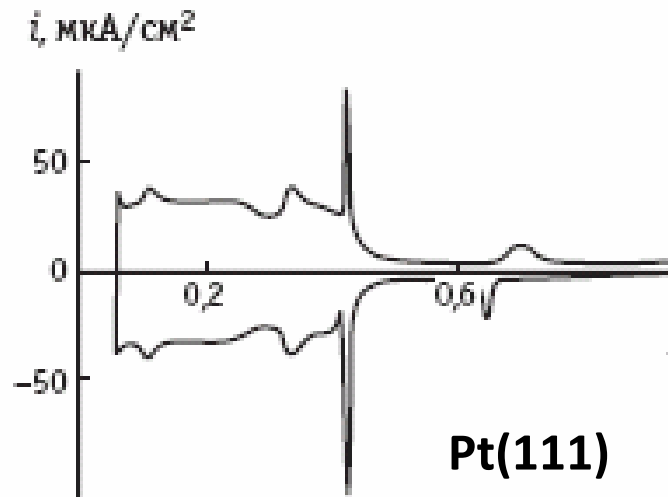


Вольтамперограмма (заряд ΔQ можно рассчитать по площади под кривой)



Адсорбция водорода чувствительна к Кристаллографии поверхности

Pt(110)



Pt(111)