

Межфазные границы

Двойной слой

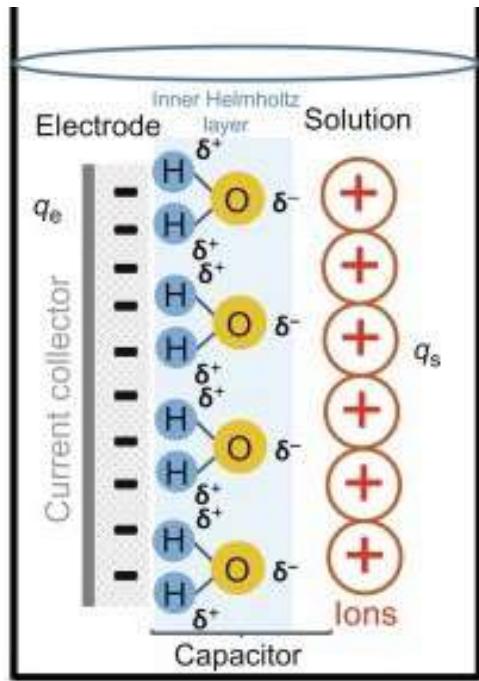
7.11

- 1853 г. – модель плоского конденсатора (Гельмгольц)

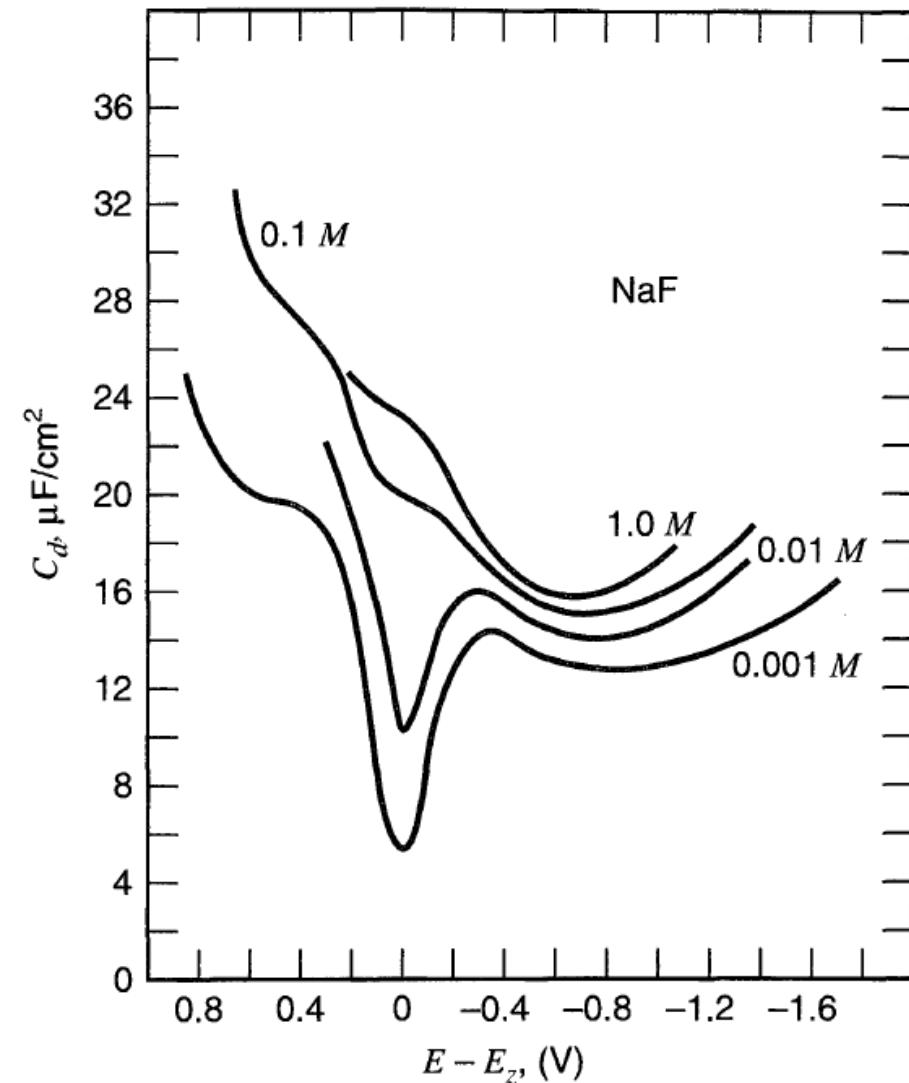
Расстояние между обкладками – порядка диаметра молекулы воды

- Плотность заряда на обкладках конденсатора: $q = \frac{\epsilon \epsilon_0}{d} E$

- Дифференциальная емкость: $\frac{\partial q}{\partial E} = C_d = \frac{\epsilon \epsilon_0}{d}$



$$C = \frac{dq}{dE} \left[\frac{\Phi}{M^2} \right]$$



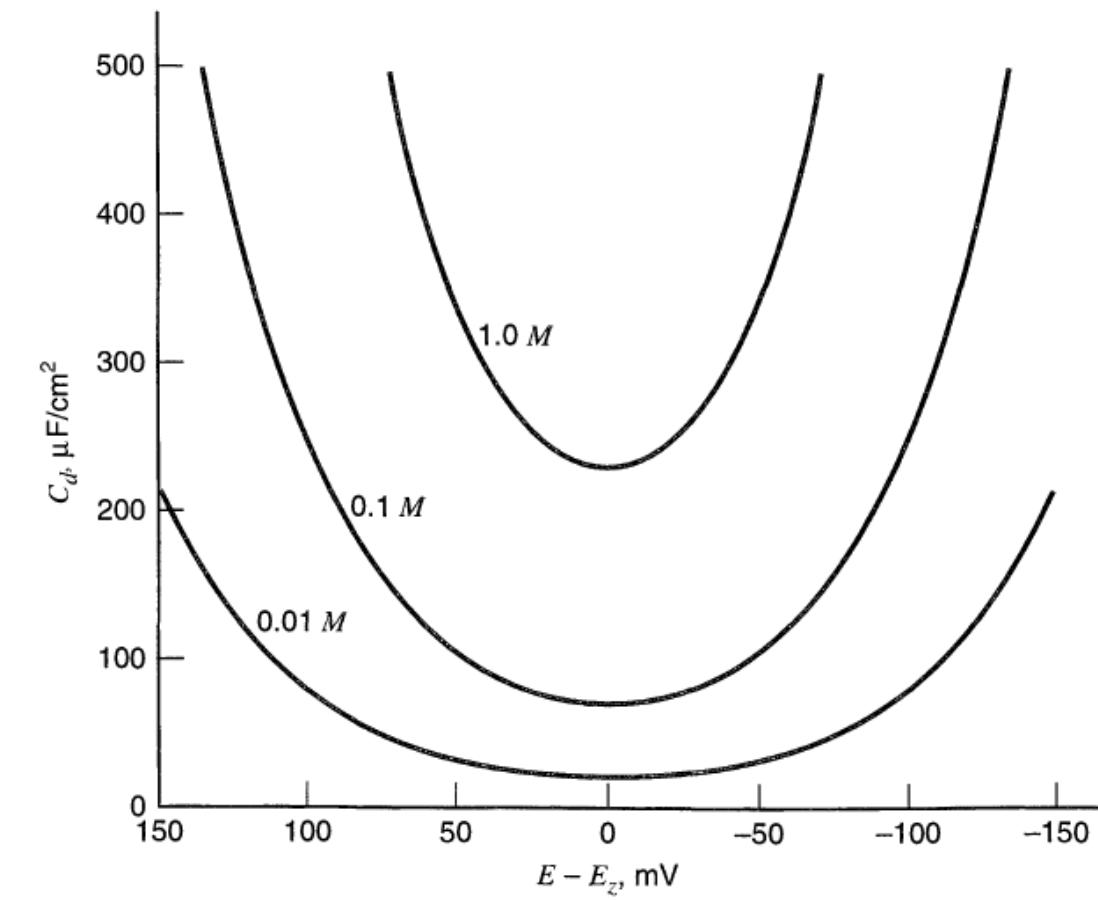
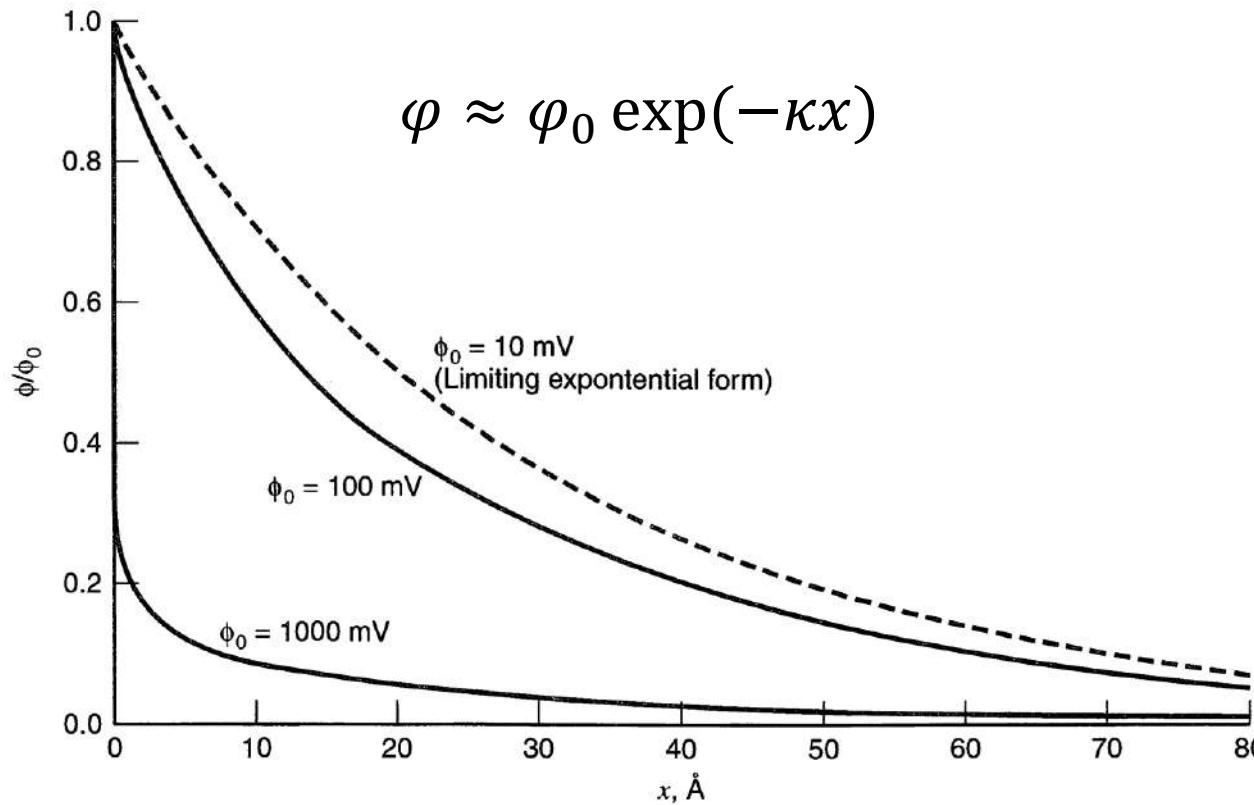
D. C. Grahame, *Chem. Rev.*, **41**, 441 (1947)

Двойной слой

7.11

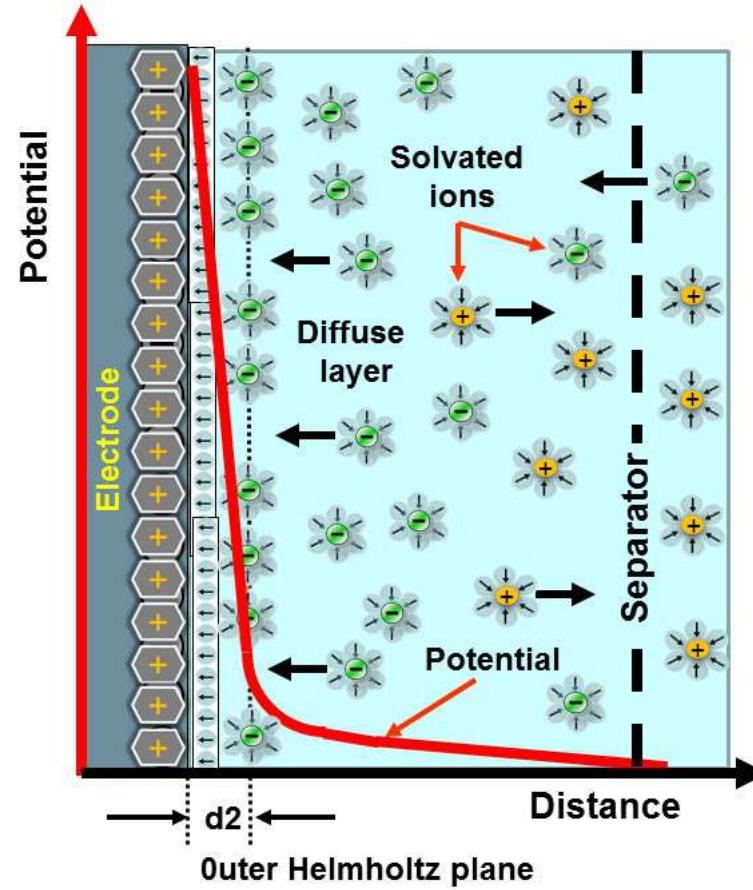
- 1910 г. (Гуи), 1913 г. (Чапмен) – теория диффузного слоя

Ионы - математические точки; находятся под действием теплового движения и одновременно притягиваются или отталкиваются заряженной поверхностью электрода

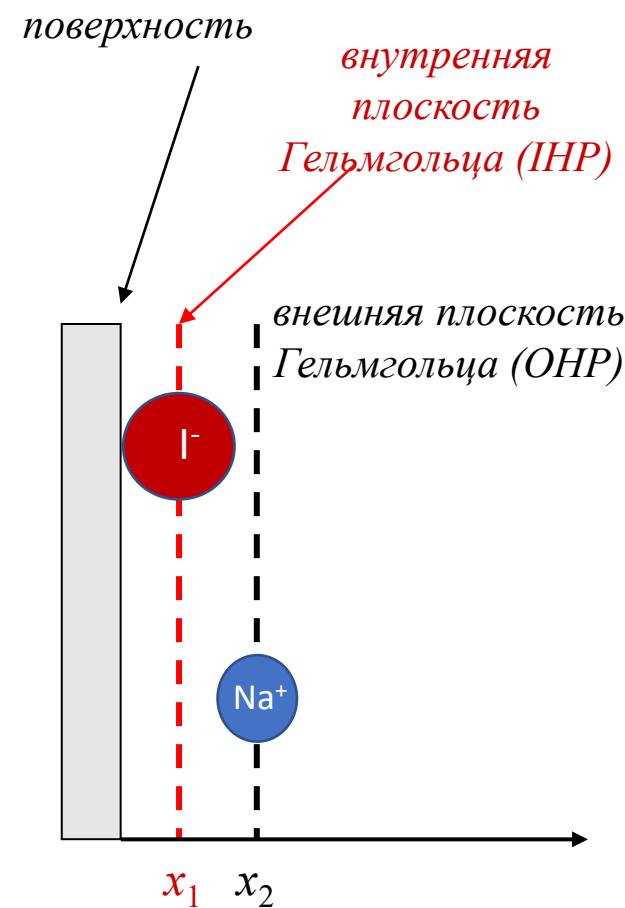


Двойной слой

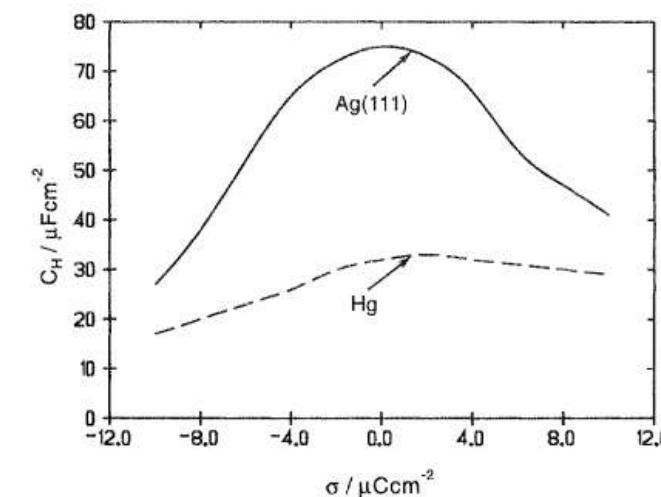
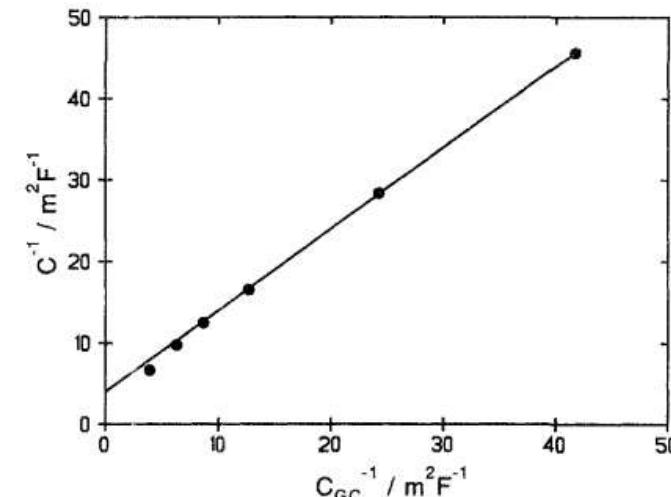
7.11



- Gouy-Chapman-Stern-Grahame



$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{\text{плотн}}} + \frac{1}{C_{\text{дифф}}}$$



Модельные представления

$$(\Delta_p^M \varphi)_q = (\Delta\varphi_{\text{мет}})_q + (\Delta\varphi_{\text{дип}})_q + (\Delta\varphi_{\text{ион}})_q = (\Delta\varphi_{\text{мет}})_q + (\Delta\varphi_{\text{дип}})_q + (\Delta\varphi_H + \varphi_2)$$

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{\text{мет}}} + \frac{1}{C_{\text{дип}}} + \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_2} = \frac{1}{C_{\text{плотн}}} + \frac{1}{C_{\text{дифф}}}$$

не зависит от состава раствора

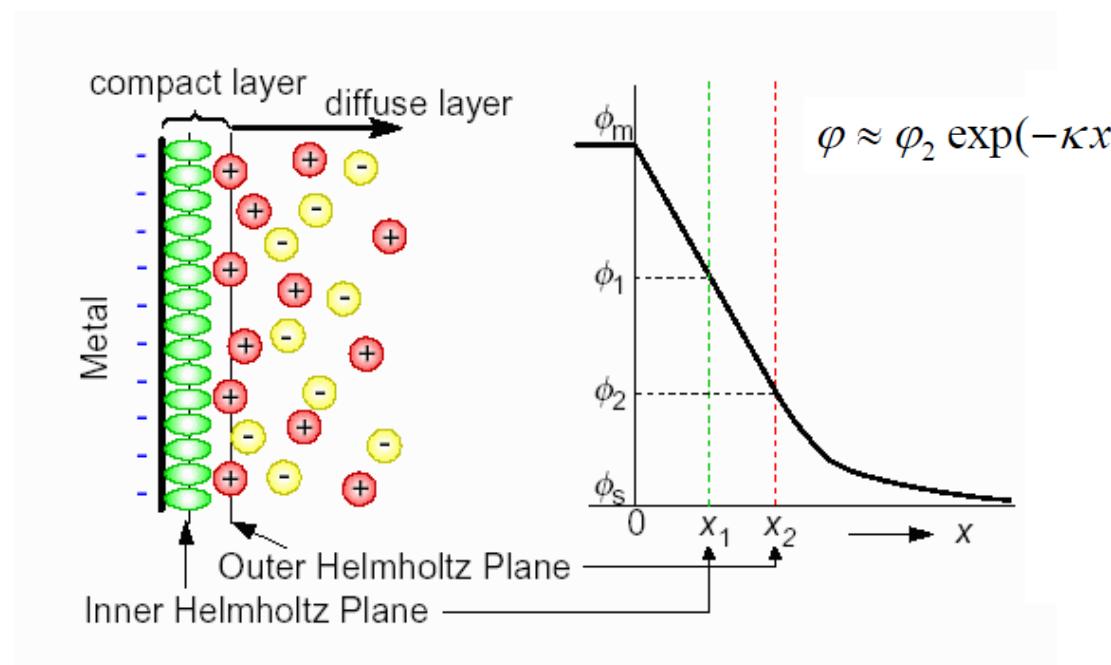
не зависит от природы электрода

- Распределение потенциала в диффузном слое:

$$q_2 = -2\sqrt{2RT\varepsilon\varepsilon_0}\sqrt{c} \operatorname{sh}\left(\frac{F\varphi_2}{2RT}\right)$$

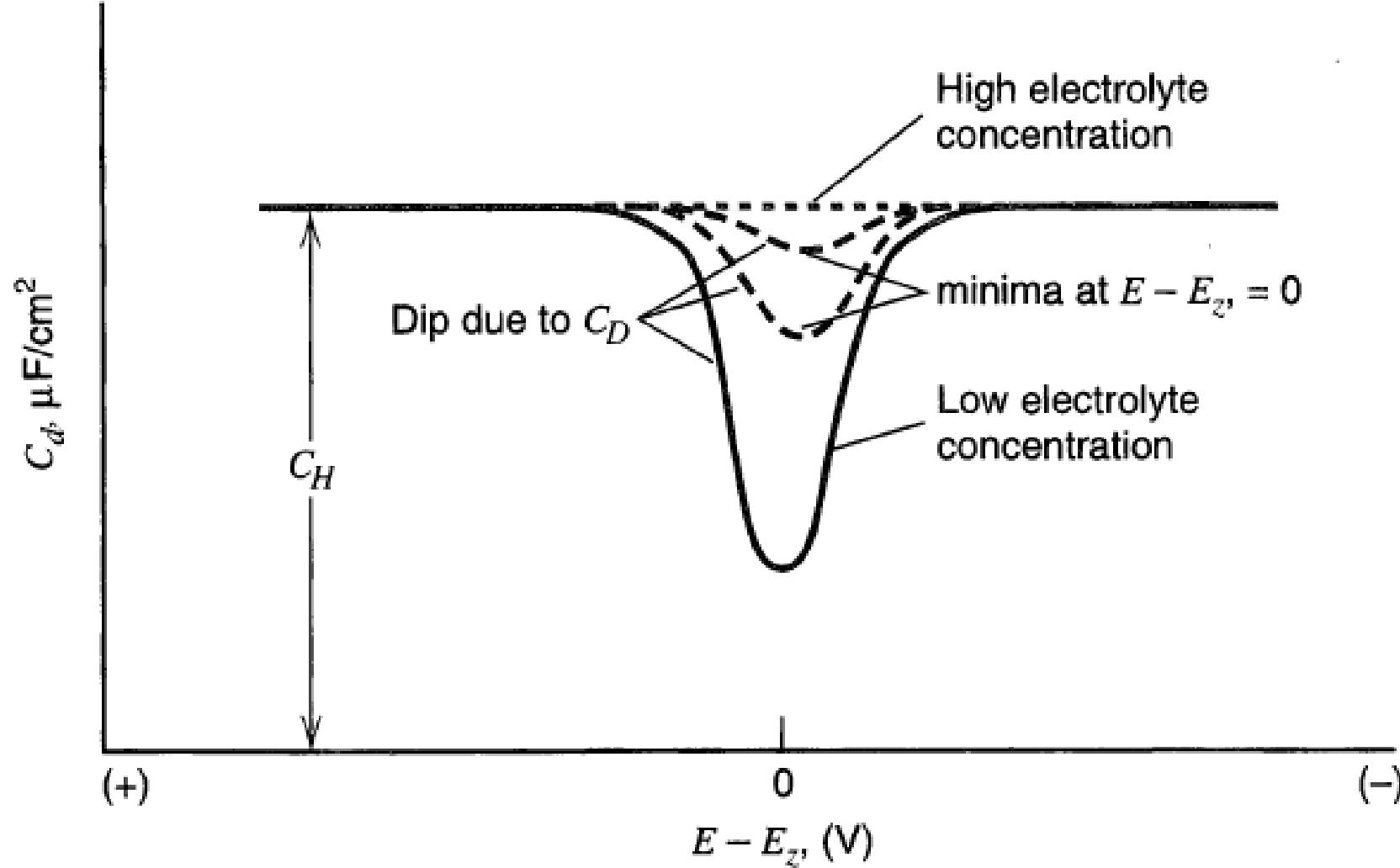
$$\varphi_2 = \frac{2RT}{F} \operatorname{arcsh} \frac{q}{2\sqrt{2RT\varepsilon\varepsilon_0}\sqrt{c}} \quad \textcolor{red}{-q_2}$$

$$C_2 = -\left(\frac{\partial q_2}{\partial \varphi_2}\right)_c = \frac{F}{2RT} \sqrt{8RT\varepsilon\varepsilon_0 c + q^2}$$

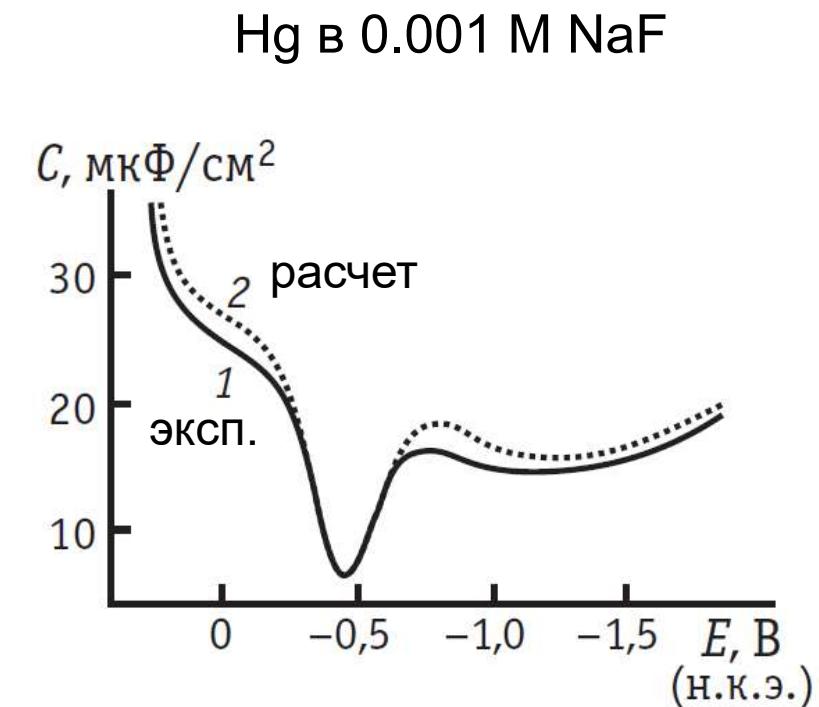
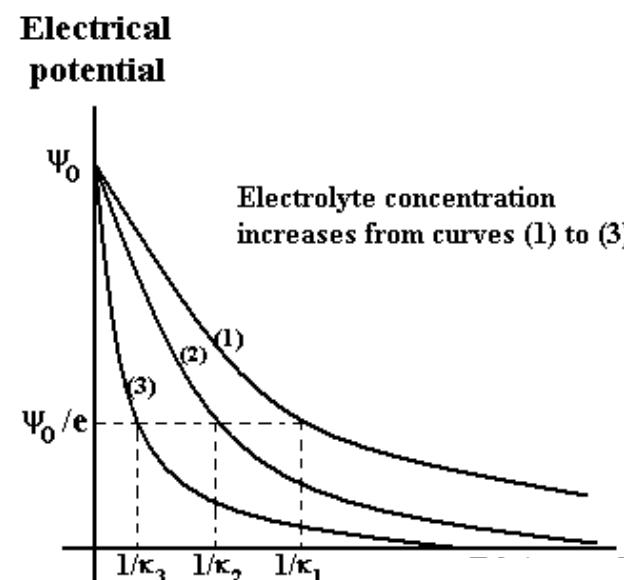
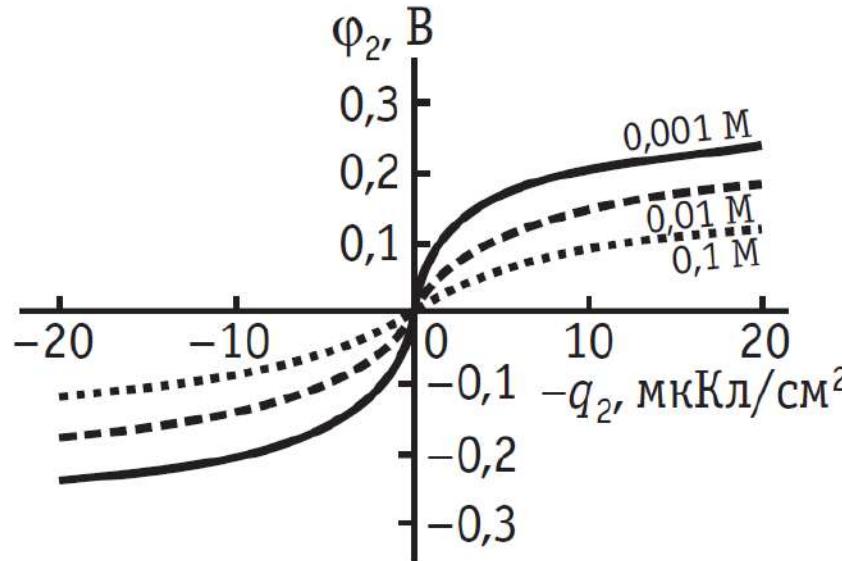


Модельные представления

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{\text{плотн}}} + \frac{1}{C_{\text{дифф}}}$$



Модельные представления



- При $q = \text{const}$ потенциал растет при снижении концентрации электролита
- Чем выше концентрация, тем круче спад потенциала с расстоянием

$$\varphi_2 = \frac{2RT}{F} \operatorname{arcsh} \frac{q}{2\sqrt{2RT\varepsilon\varepsilon_0}\sqrt{c}}$$

Адсорбция

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

Уравнение Гиббса

обратимая
поверхностная
работа

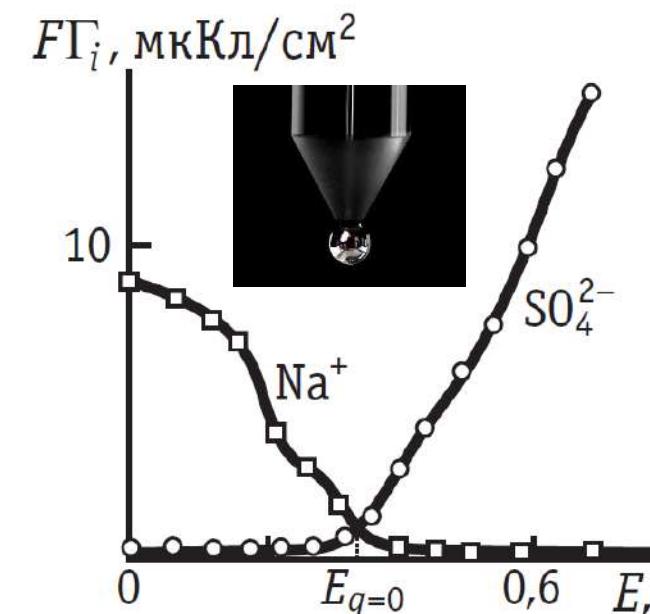
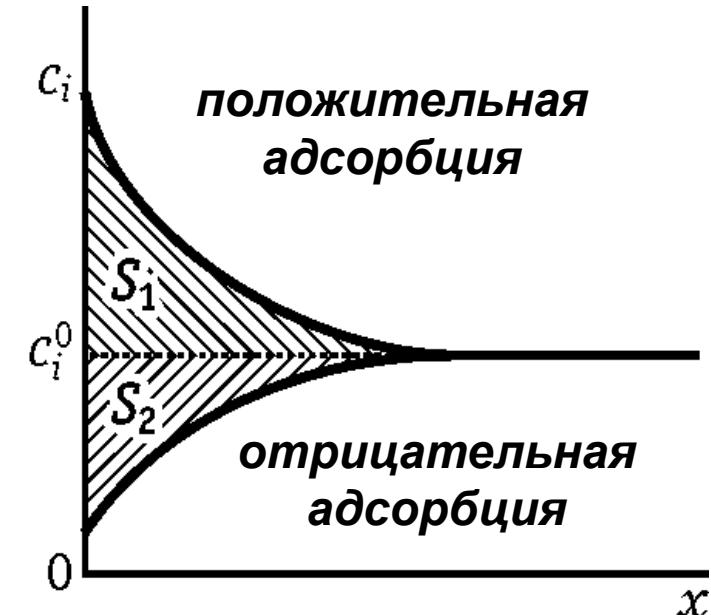
поверхностный
избыток

σ – работа в равновесных условиях для увеличения
поверхности раздела фаз на единицу площади, Дж/м²

Γ_i – количество компонента i , которое нужно ввести (вывести) в
систему для того, чтобы при увеличении поверхности раздела
на единицу состав объемных фаз остался без изменения

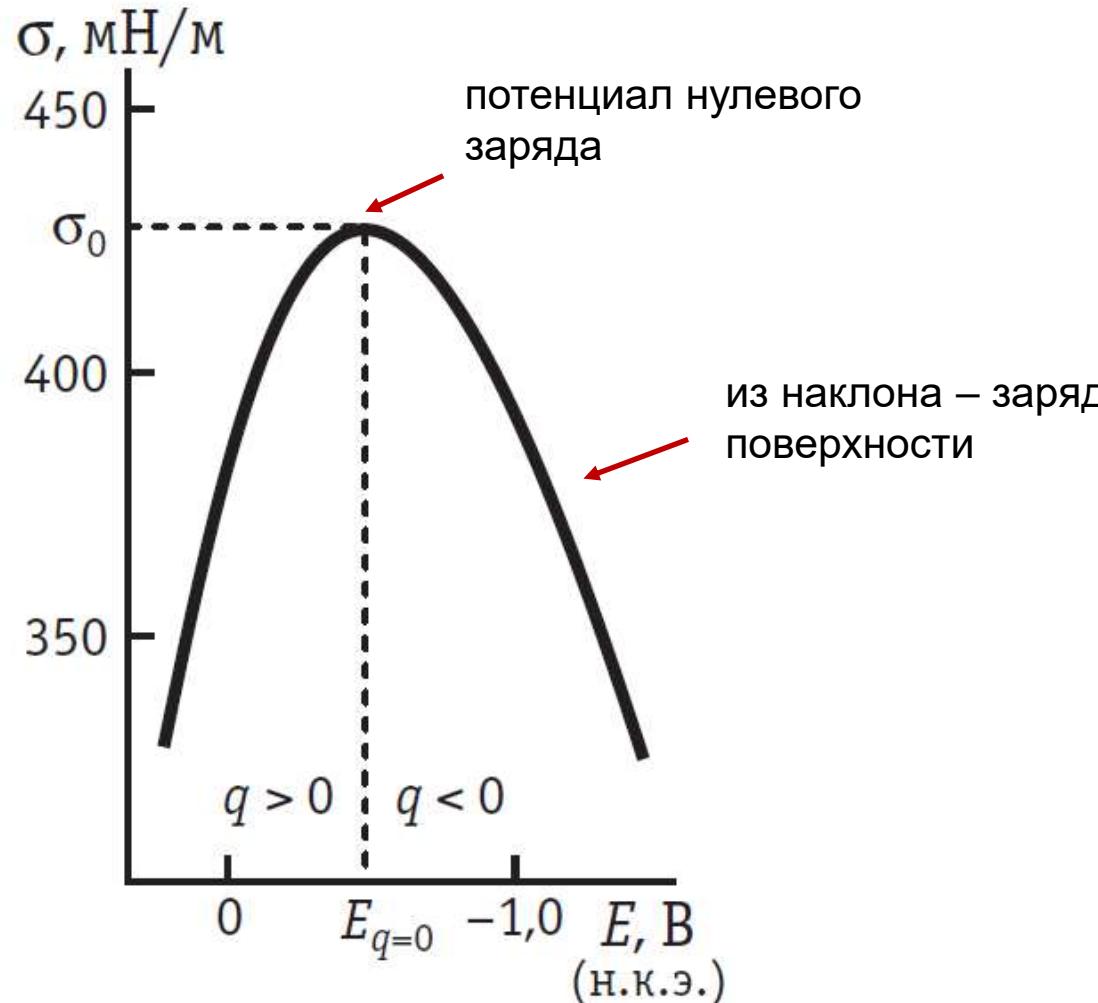
$$q = -F \sum_i (z_i \Gamma_i)$$

Идеально поляризуемый электрод – нет
электрохимических реакций, только изменение q



Электрокапиллярные явления

- зависимость пограничного натяжения на границе электрод/раствор от потенциала электрода и состава раствора



Уравнение Липпмана

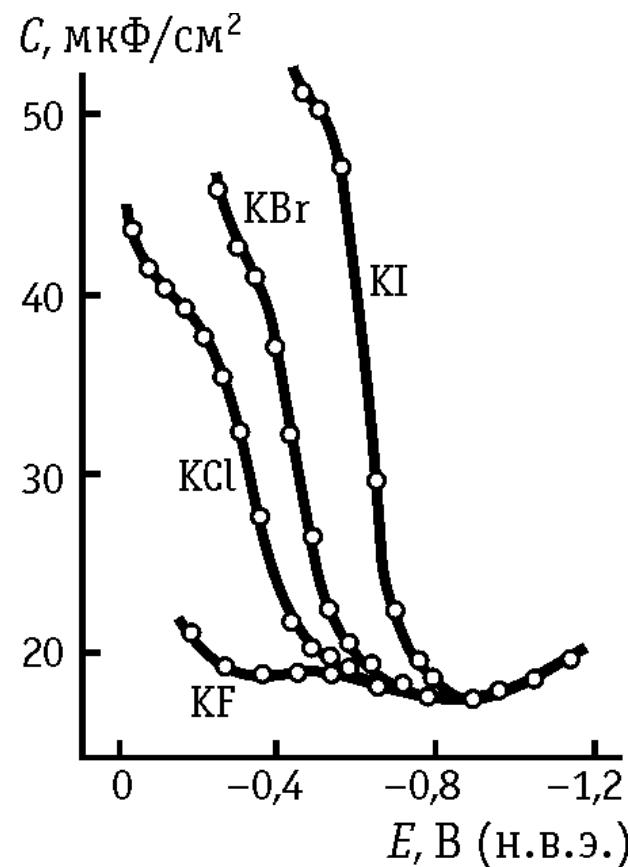
$$(\partial\sigma/\partial E)_{a_i} = -q$$

$$C = \left(\frac{\partial q}{\partial E} \right)_{a_i} = - \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial E^2} \right)_{a_i}$$

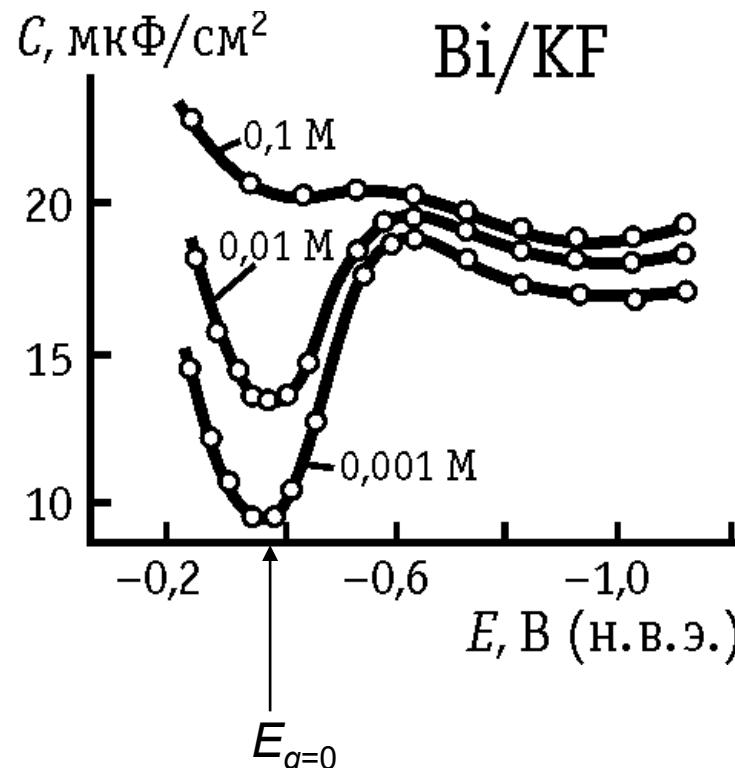


Дифференциальная емкость

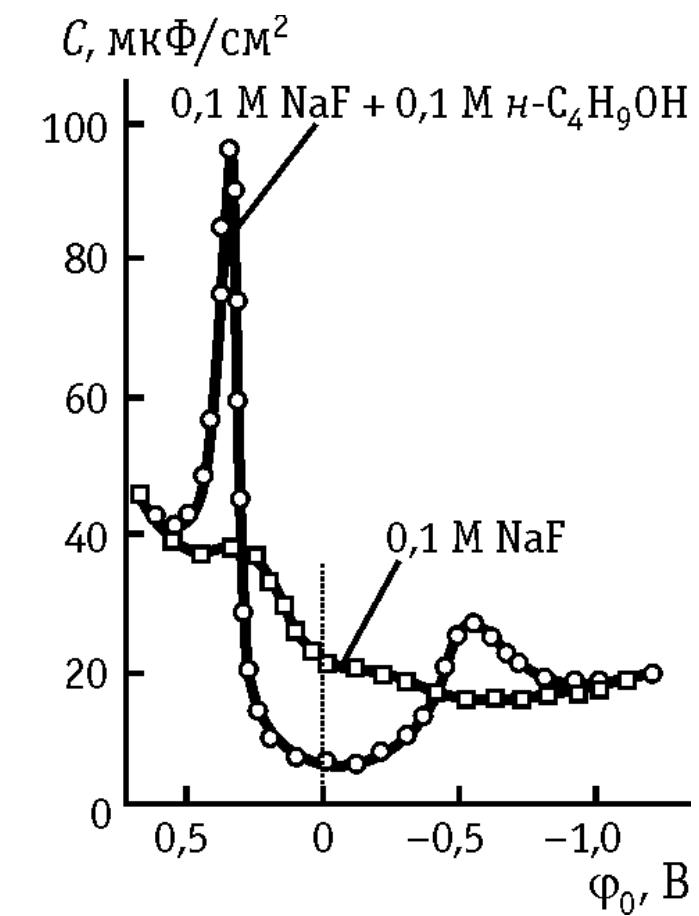
- Идеально поляризуемый электрод – емкость ДЭС
- Другой электрод – поляризационная емкость



Рост С при специфической адсорбции

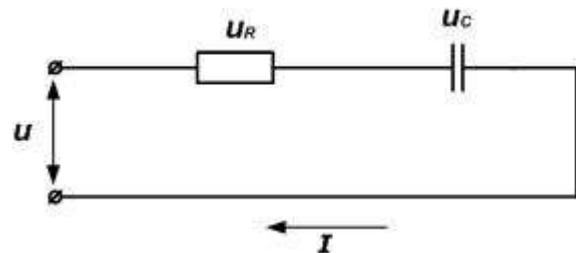


Снижение С при снижении концентрации раствора ($E=\text{const}$)



$$q = \int_{E_{q=0}}^E C dE$$

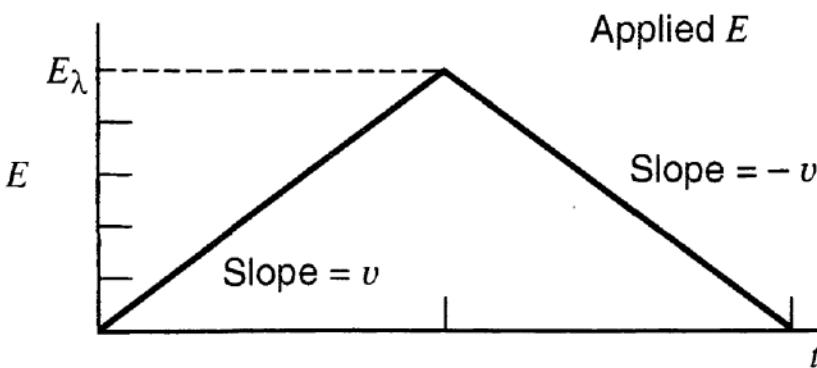
Вольтамперометрия



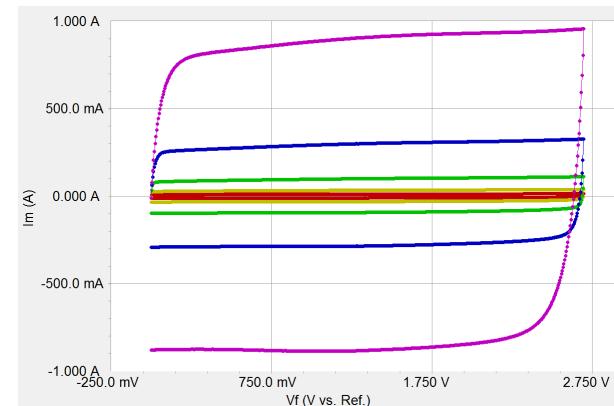
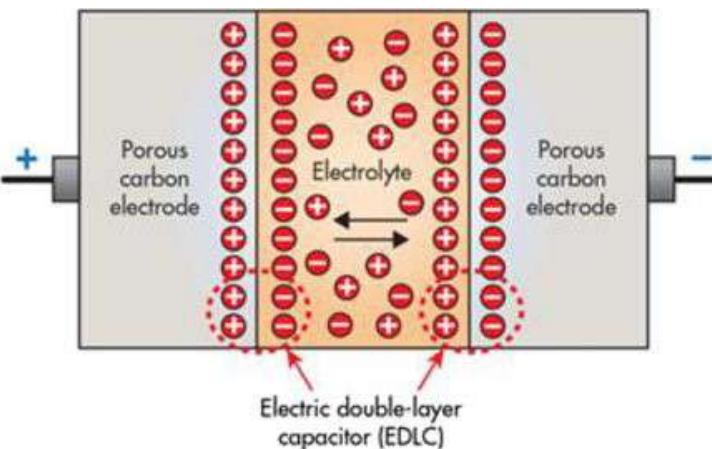
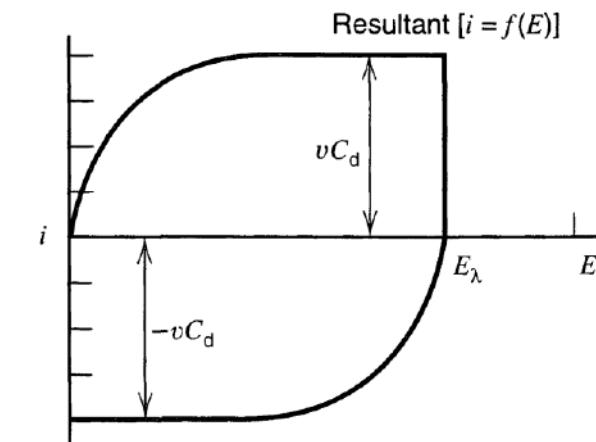
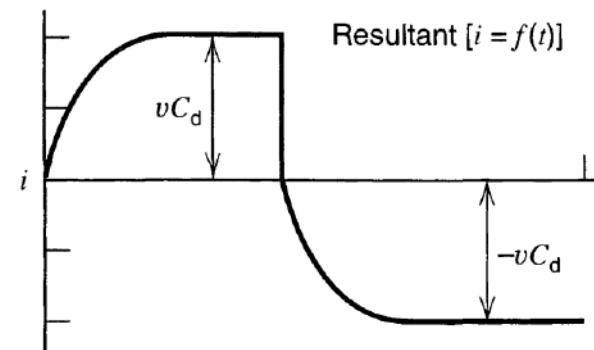
$$U = RI + \frac{\Delta Q}{C}$$

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

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



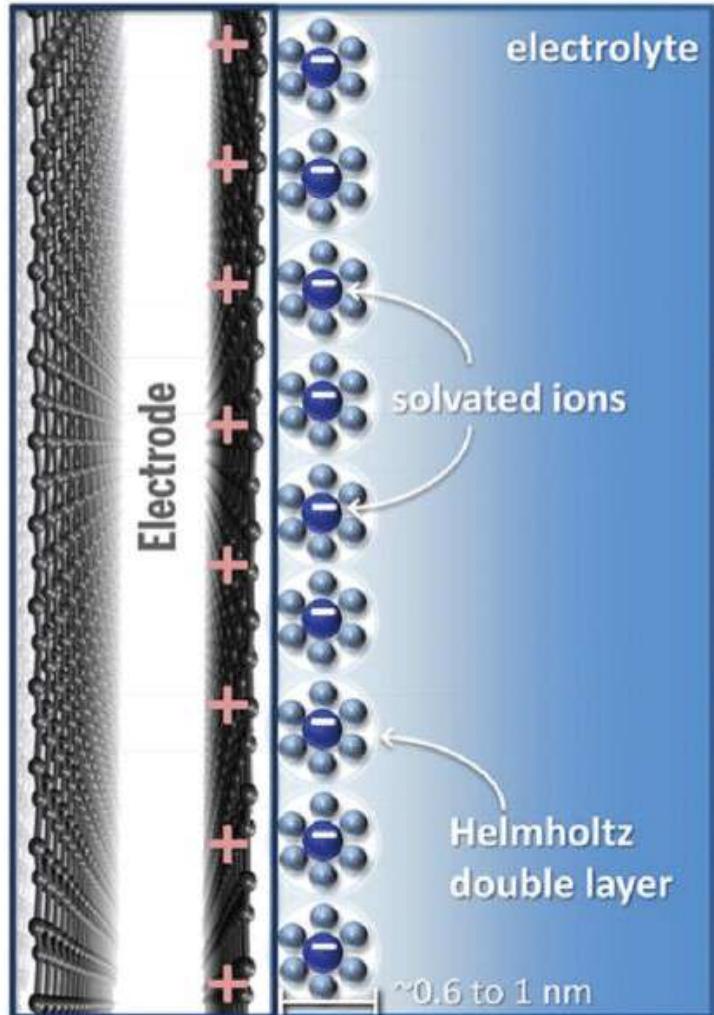
$$i = vC_d [1 - \exp(-t / R_s C_d)]$$



Суперконденсаторы

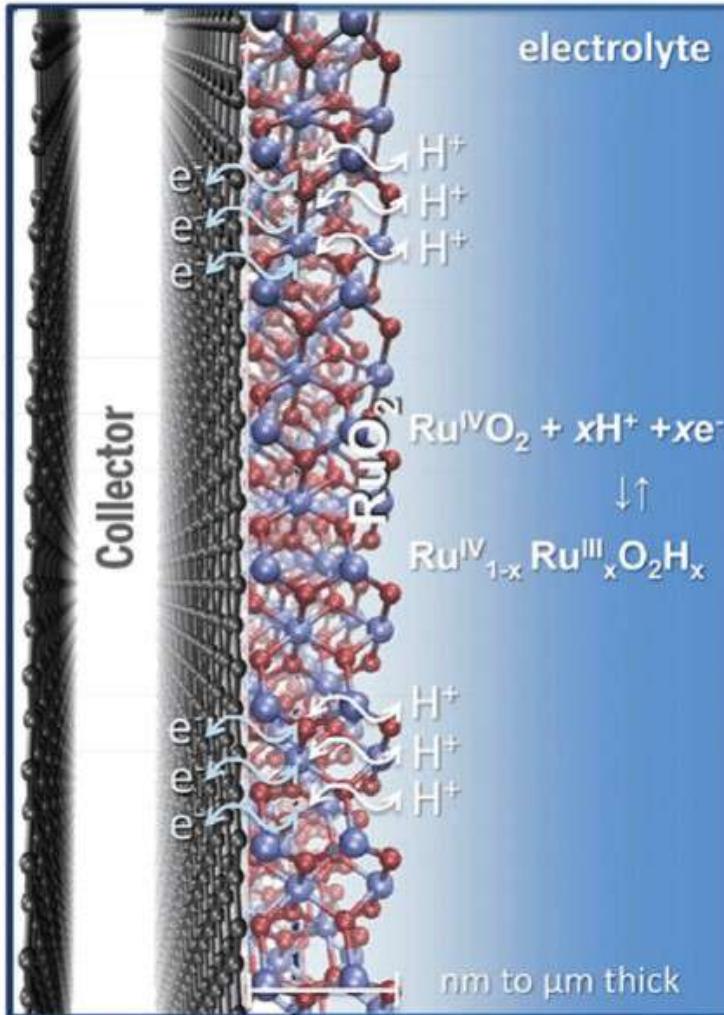
(a)

Electrochemical double-layer capacitance

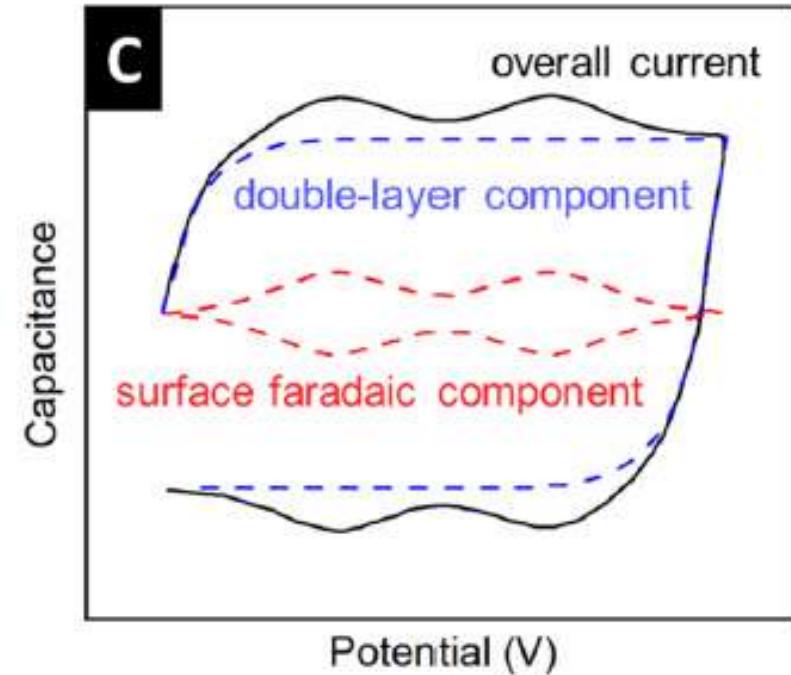


(b)

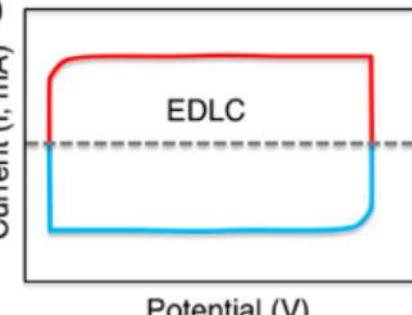
Pseudocapacitance



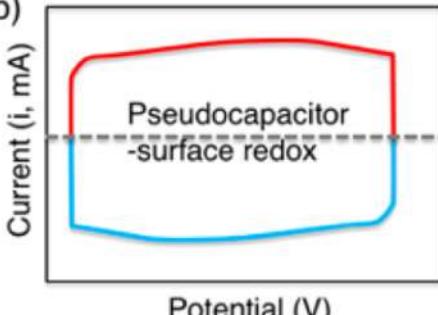
C



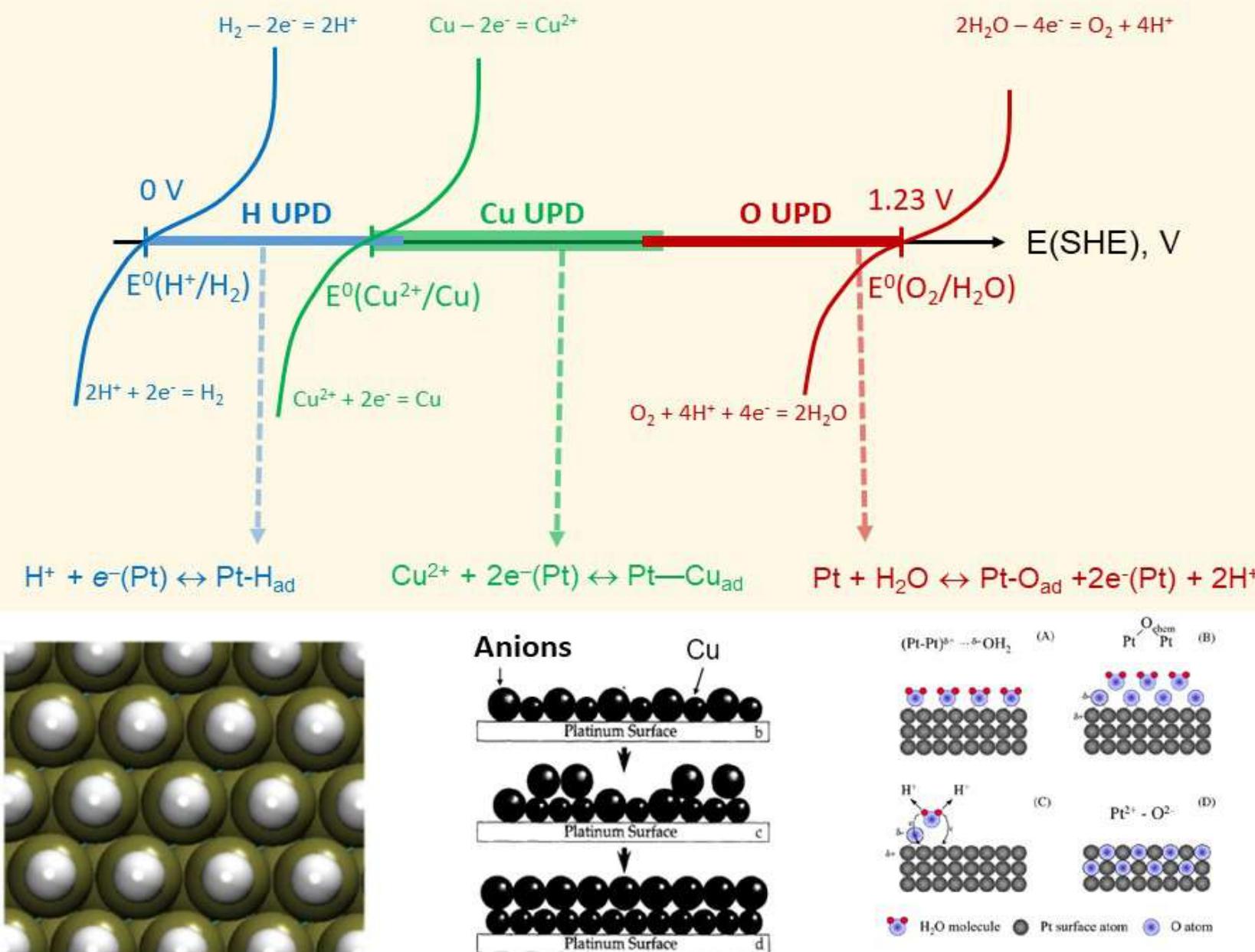
(a)



(b)



Дофазовое осаждение



Дофазовое осаждение –
образование моноатомных
слоев при потенциалах
положительнее
равновесных

Chemical Reviews, 2001, Vol. 101, No. 7 1899

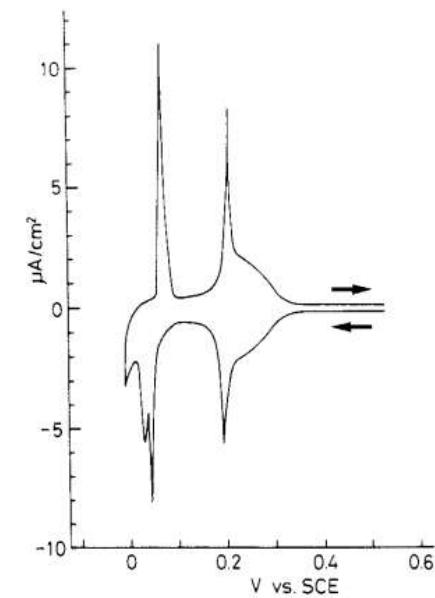
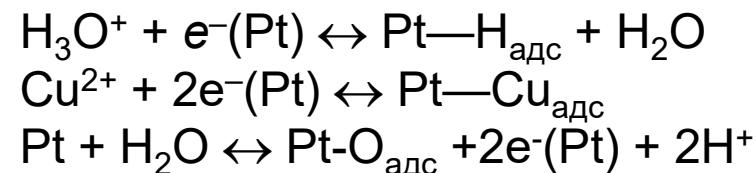


Figure 1. Cyclic voltammogram for a Au(111) electrode in $0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mM CuSO}_4$. Scan rate: $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Reproduced with permission from ref 32. Copyright 1991 Elsevier Sequoia SA.

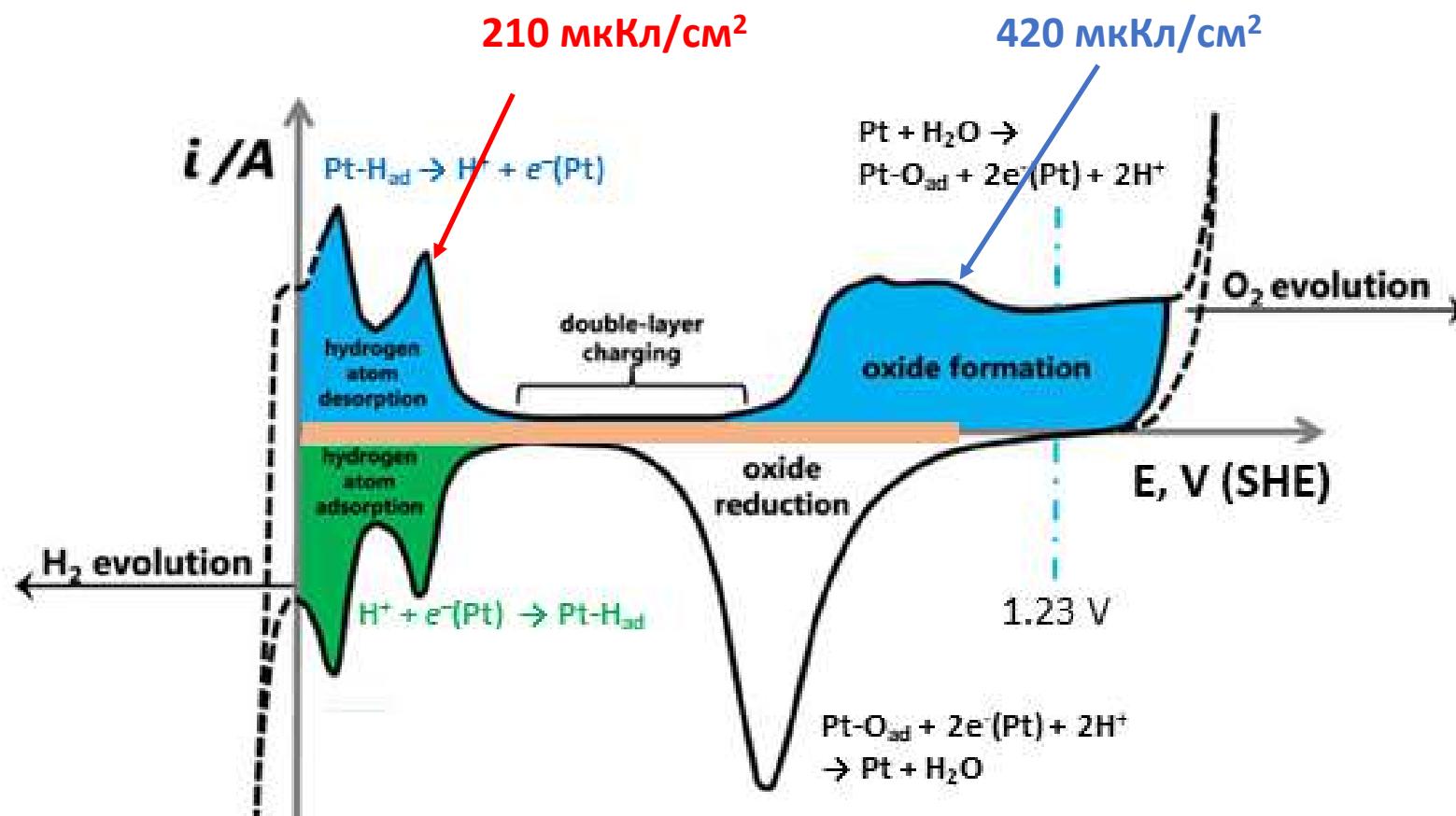
Вольтамперометрия

Идеально поляризуемый и
совершенно поляризуемый
электроды



UPD

$$\Delta Q = \Delta q \pm F \cdot \Delta A_i$$



Адсорбция

$$q = zF\Gamma_{\max}\theta$$

степень заполнения

заряд

поверхностный избыток

- Ток линейно зависит от скорости развертки потенциала

$$zFv = i = zF\Gamma_{\max} \frac{d\theta}{dt} = zF\Gamma_{\max} \frac{d\theta}{dE} \frac{dE}{dt} = zF\Gamma_{\max} \frac{d\theta}{dE} v$$

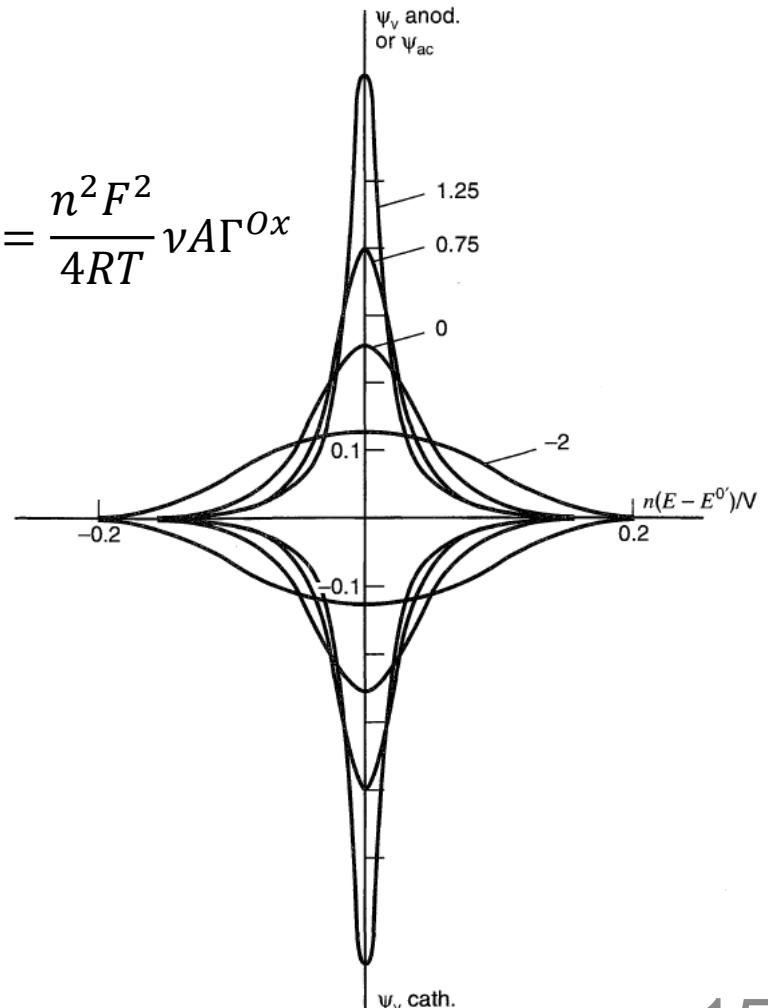
скорость плотность
процесса тока ($\parallel S$)

параметр, характеризующий
тип взаимодействия между
адсорбатами

- Изотерма Фрумкина

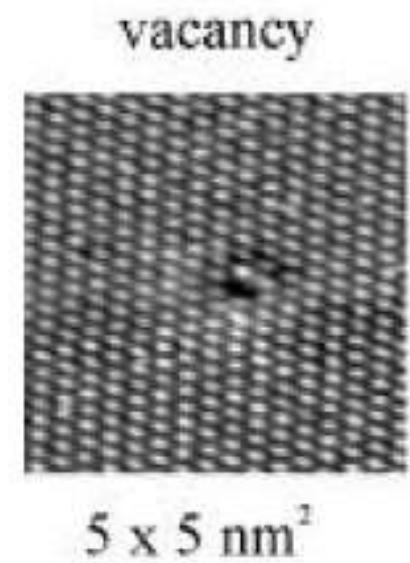
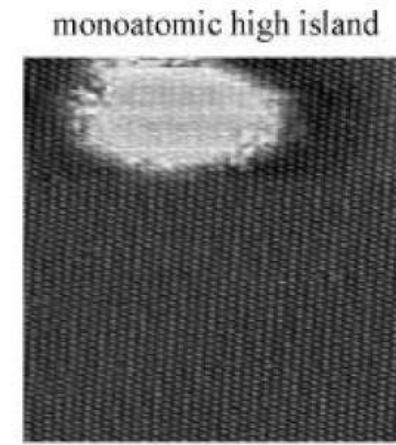
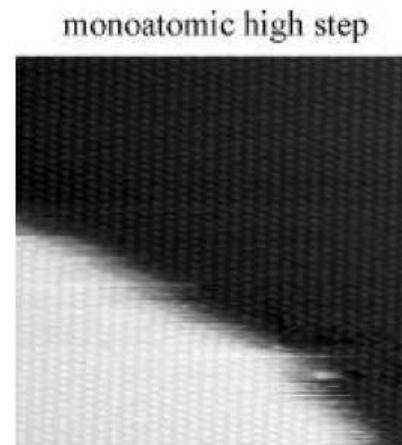
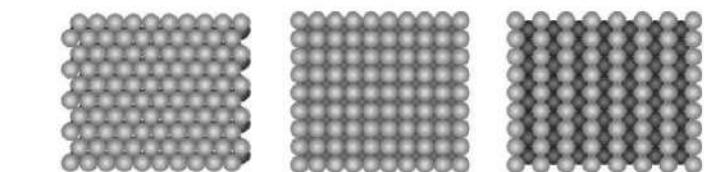
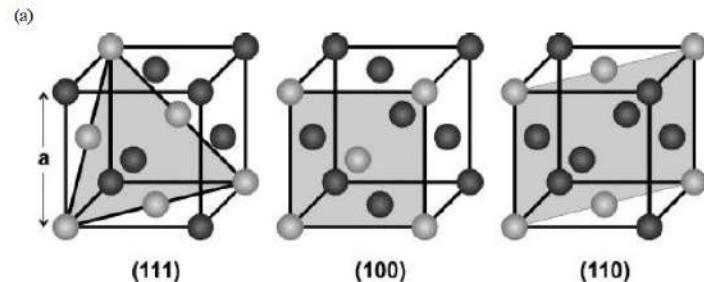
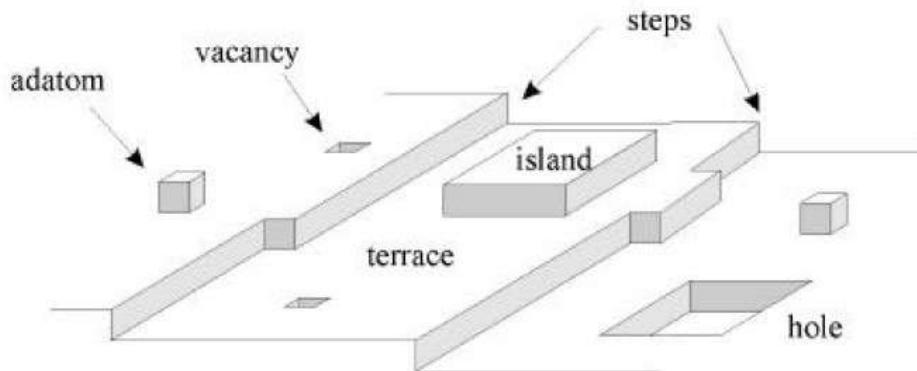
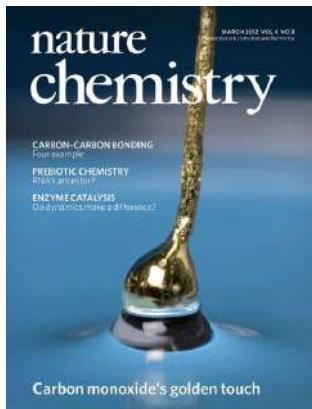
$$\frac{\theta}{1-\theta} = \exp\left(\frac{\Delta G^0}{RT}\right) \exp\left(\frac{zFE - g\theta}{RT}\right)$$

$$i = \frac{n^2 F^2}{RT} \frac{v A \Gamma_O^*(b_O/b_R) \exp[(nF/RT)(E - E^{0'})]}{[1 + (b_O/b_R) \exp[(nF/RT)(E - E^{0'})]]^2}$$



Монокристаллические электроды

Clavilier, Faure, Guinet, Durand, 1980



Структурная чувствительность адсорбции

Границы монокристалла

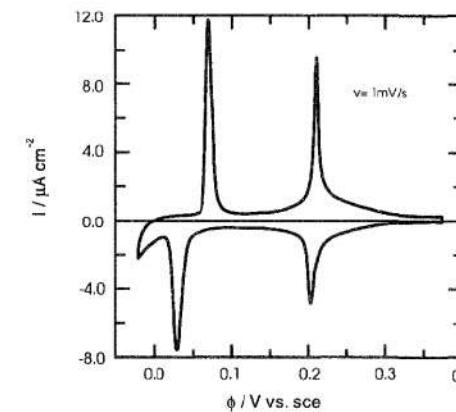
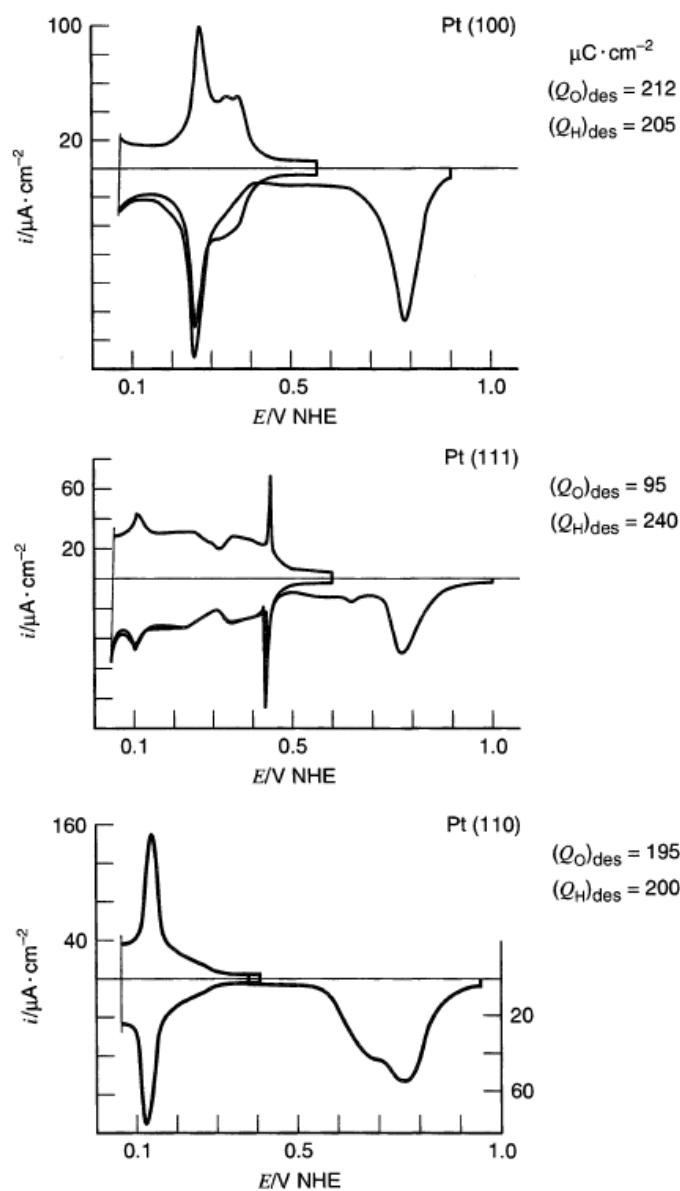
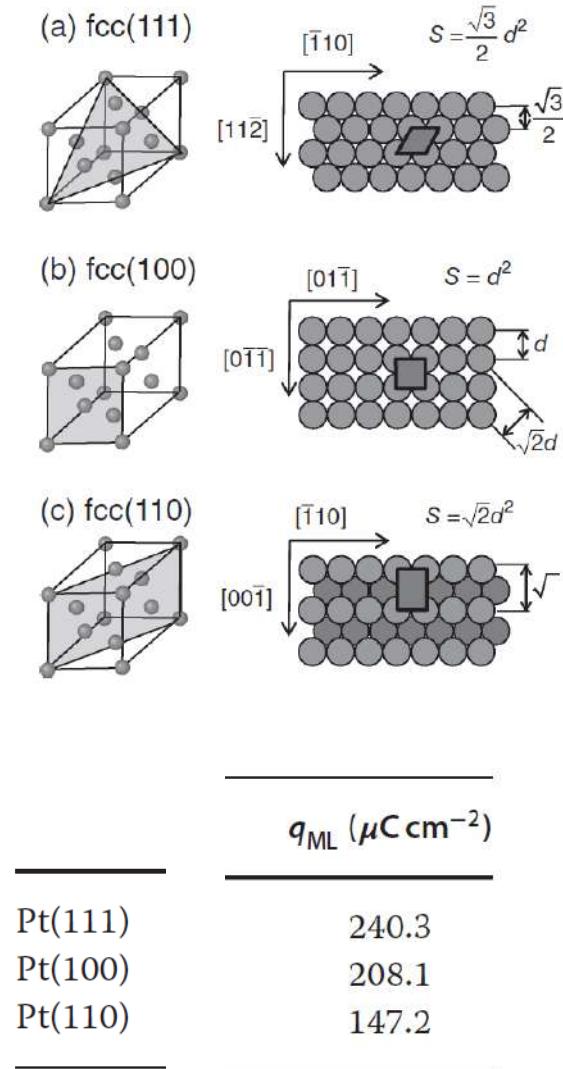


Figure 4.9 Cyclic voltammogram for the upd of copper on Au(111); the electrolyte is an aqueous solution of 0.05 M H_2SO_4 and 10^{-3} M CuSO_4 ; courtesy of D. Kolb, Ulm.

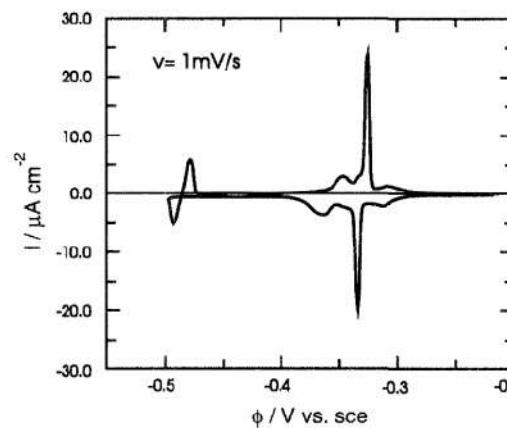


Figure 4.13 Cyclic voltammogram for the upd of lead on Ag(111); the electrolyte is an aqueous solution of 0.5 M NaClO_4 , 10^{-3} M HClO_4 , 10^{-3} M $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$; courtesy of D. Kolb, Ulm.

Домашнее задание – 5

В работе [Electrochimica Acta 187 (2016) 161–172] изучаются катализические свойства наноразмерных оксидов марганца. На рисунке ниже приведены циклические вольтамперограммы Mn_2O_3 , MnOOH , MnO_2 и LaMnO_3 . В тексте работы есть информация о загрузке катализаторов и их площади поверхности. Файлы со структурными данными можно скачать по ссылке: <http://www.elch.chem.msu.ru/rus/wp/wp-content/uploads/2020/12/structures.zip>.

Плотность атомов марганца на поверхности примите равной: (объемная плотность атомов) $^{2/3}$.

- 1) Соответствует ли наблюдаемая в растворе 1 М NaOH емкость значениям, характерным для заряжения двойного электрического слоя?
- 2) Какая доля емкости приходится на протекание поверхностных редокс процессов с участием атомов Mn (оценить количественно)? Какая доля поверхностных атомов марганца участвует в таких редокс процессах?
- 3) С чем связано появление пиков на вольтамперограммах? Какую информацию можно извлечь из анализа формы пиков?

(оцифровать рисунки для последующего интегрирования можно с помощью онлайн-сервиса <https://automeris.io/WebPlotDigitizer/>

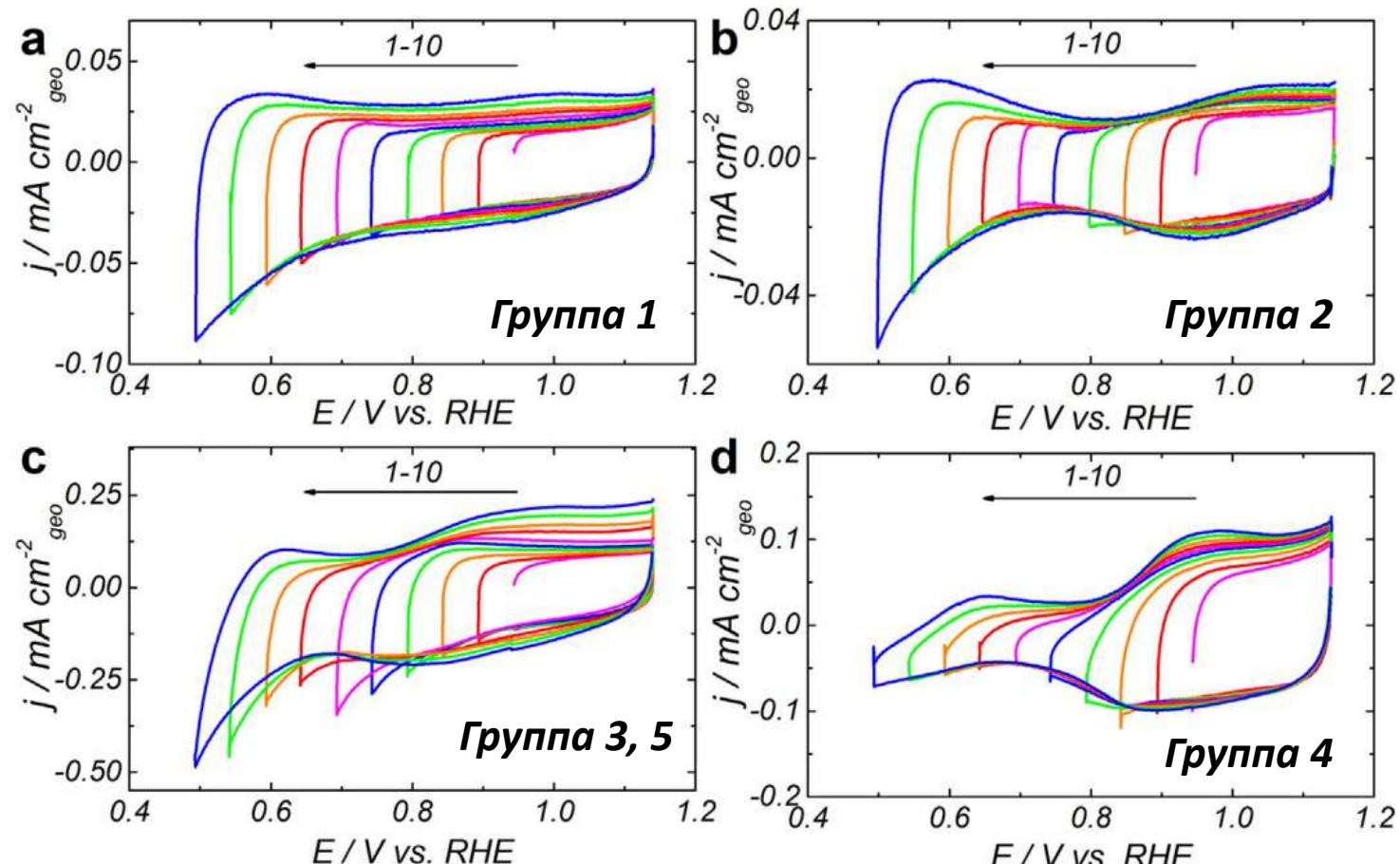


Fig. 4. Experimental CVs with decreasing cathodic potential limit for GC-supported thin films of oxide/carbon composites in N_2 -purged 1 M NaOH at 10 mV s^{-1} for LaMnO_3 (a), Mn_2O_3 _milled (b), MnO_2 (c), and MnOOH (d). Currents are normalized to the geometric area of the electrode, and corrected to the background currents measured on Sibunit carbon under the same conditions.