

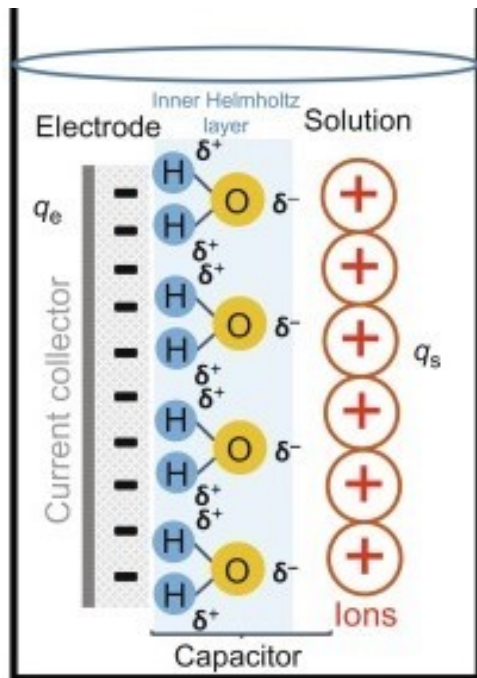
Межфазные границы

- **1853 г.** – модель плоского конденсатора (Гельмгольц)

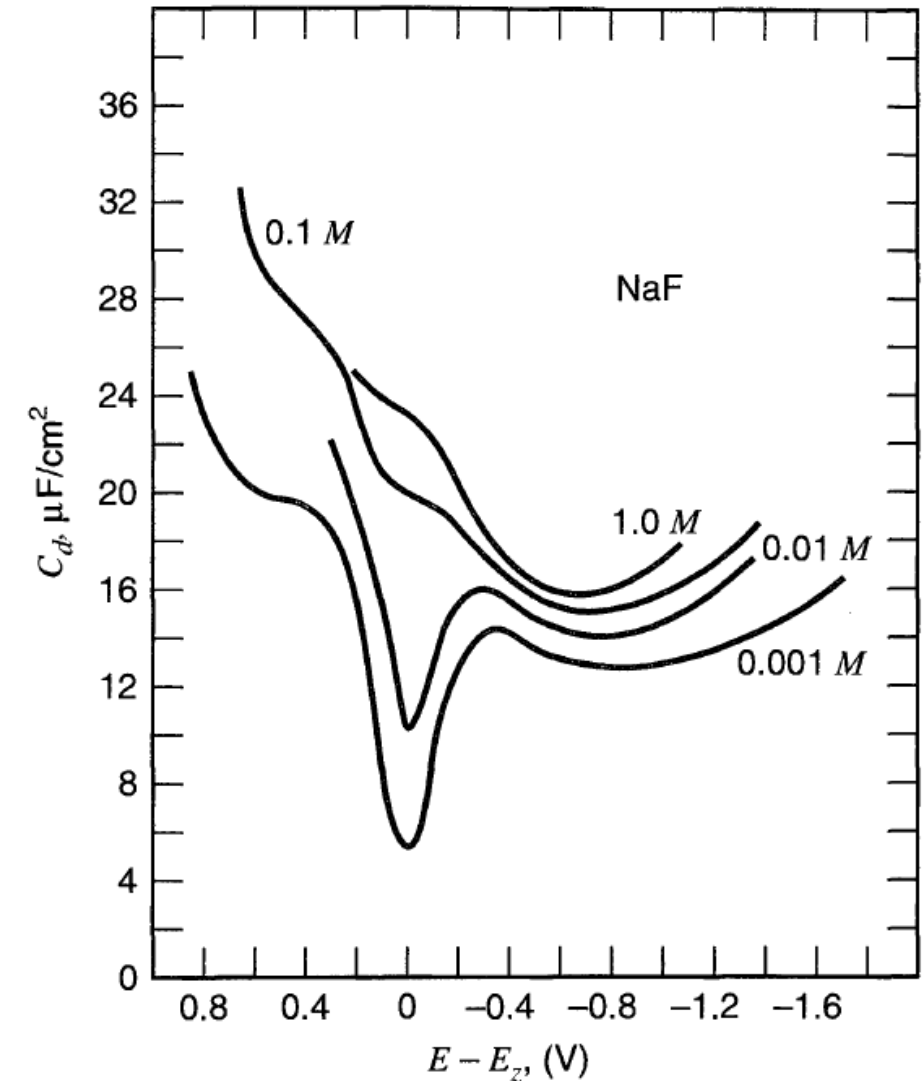
Расстояние между обкладками – порядка диаметра молекулы воды

- Плотность заряда на обкладках конденсатора: $q = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{d} E$

- Дифференциальная емкость: $\frac{\partial q}{\partial E} = C_d = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{d}$



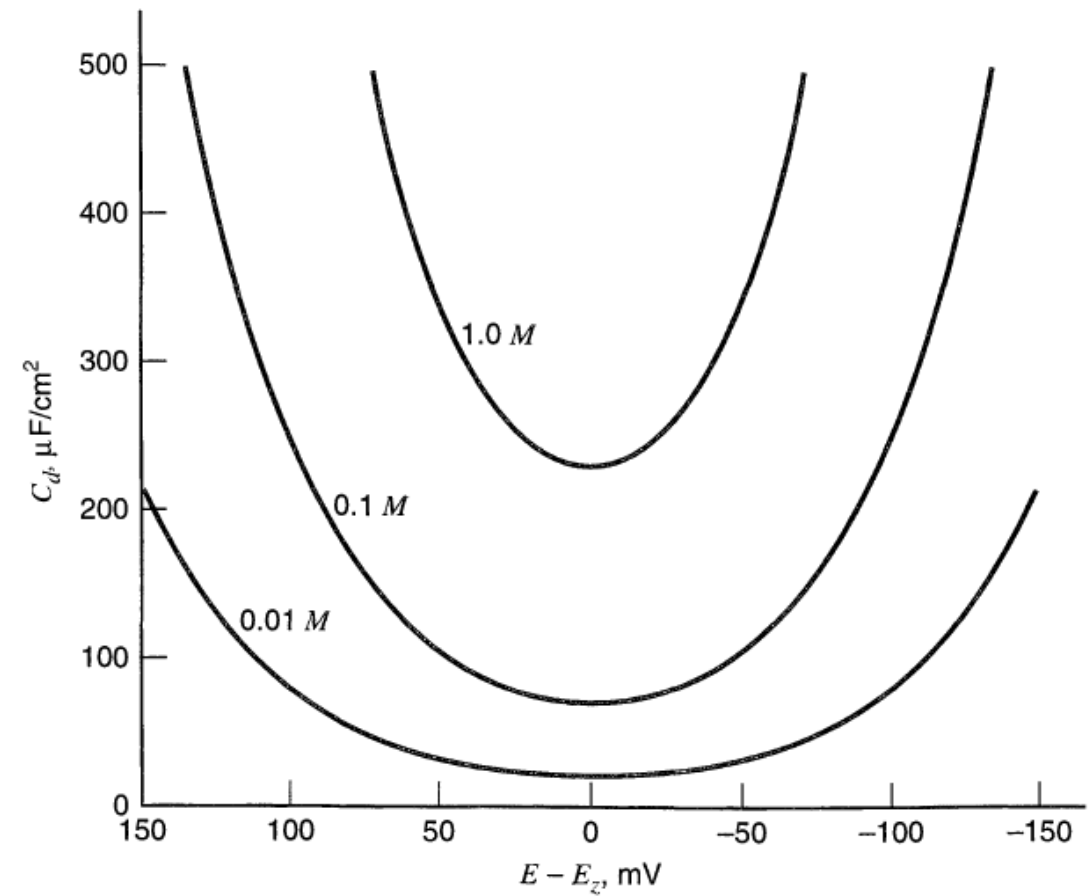
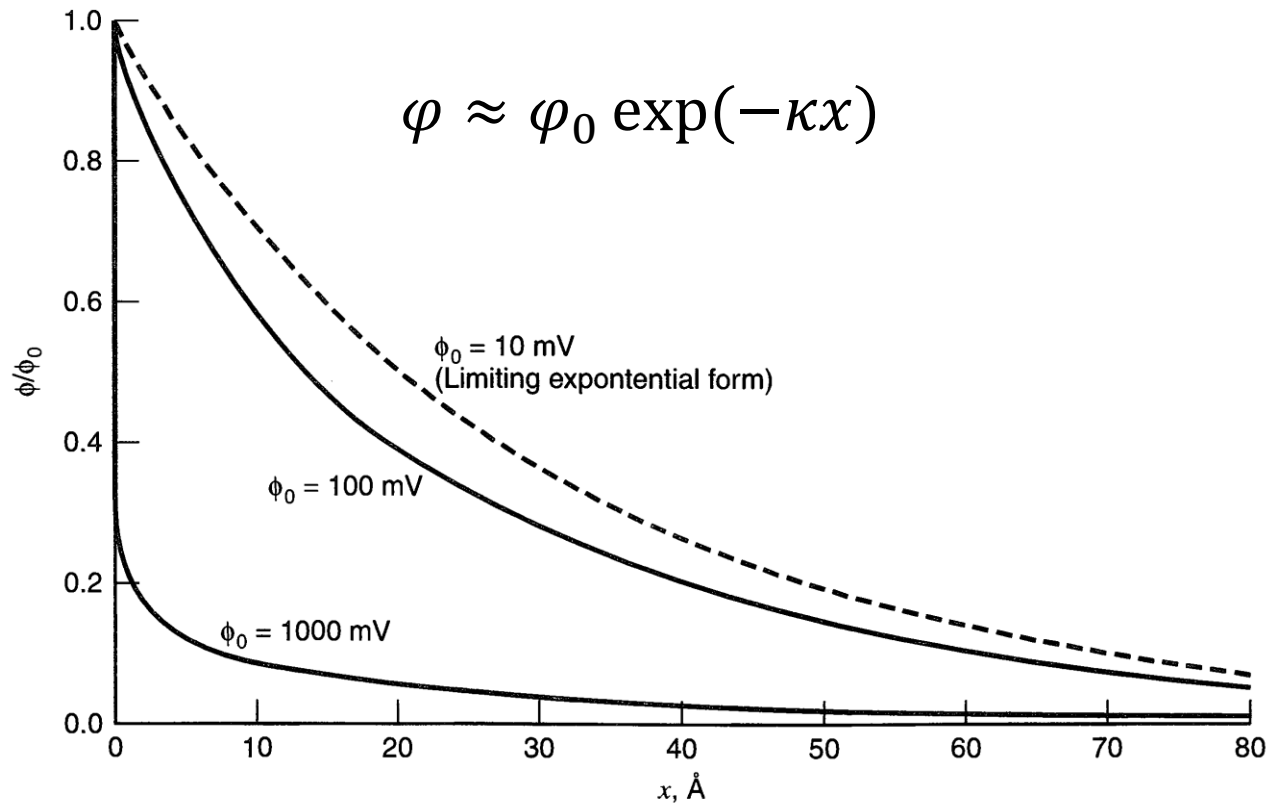
$$C = \frac{dq}{dE} \left[\frac{\Phi}{\text{M}^2} \right]$$

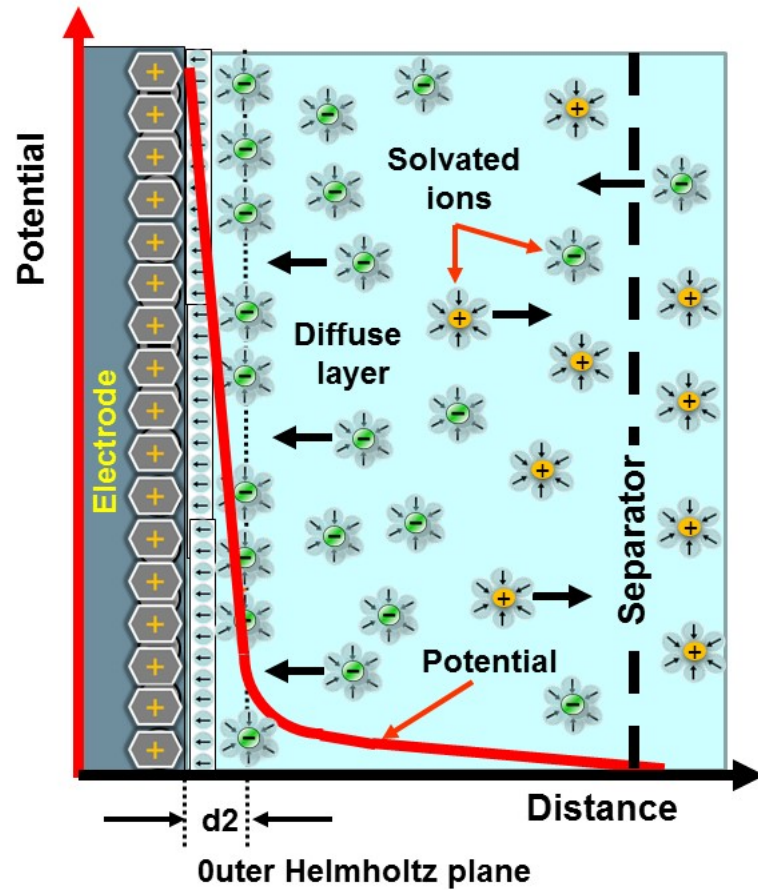


D. C. Grahame, *Chem. Rev.*, **41**, 441 (1947)

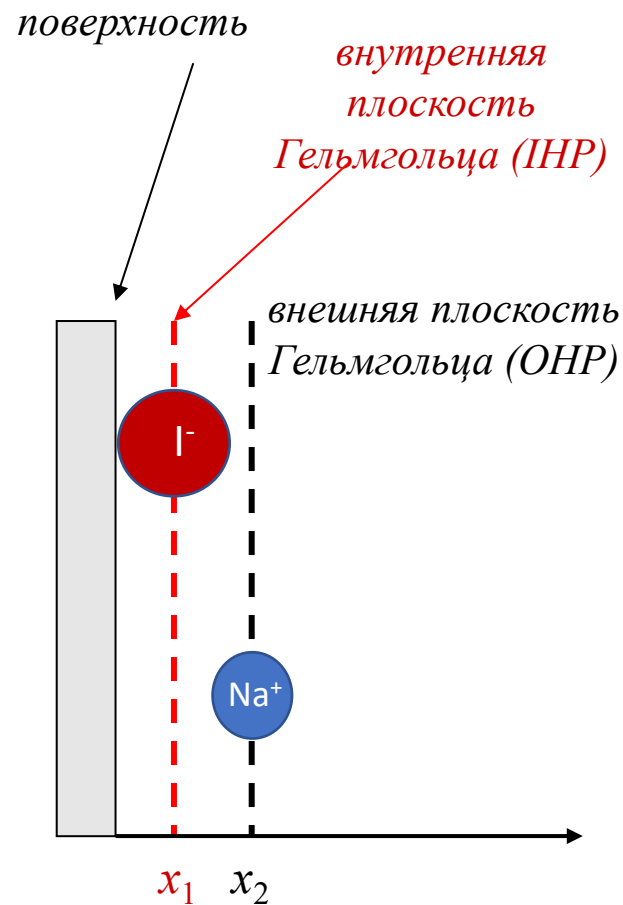
- 1910 г. (Гуи), 1913 г. (Чапмен) – теория диффузного слоя

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

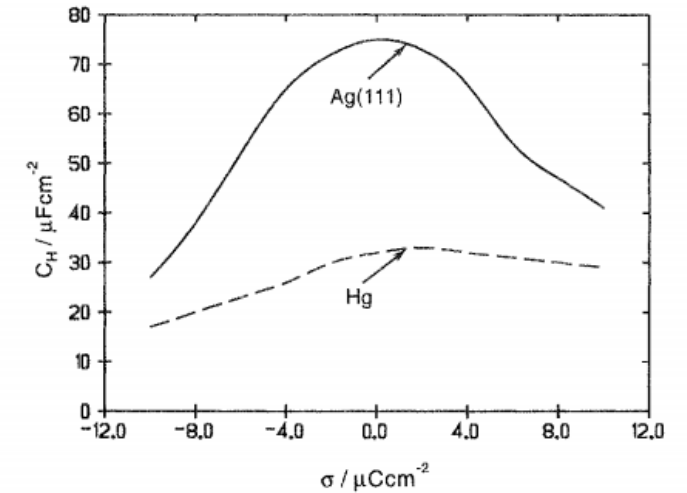
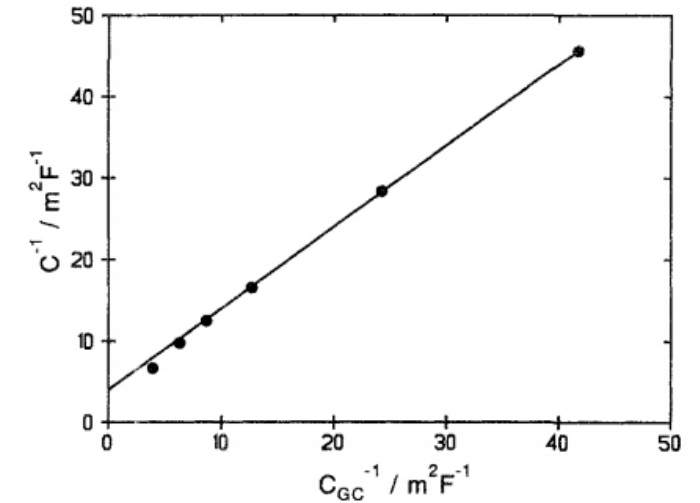




○ Gouy-Chapman-Stern-Grahame



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



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

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

не зависит от состава
раствора

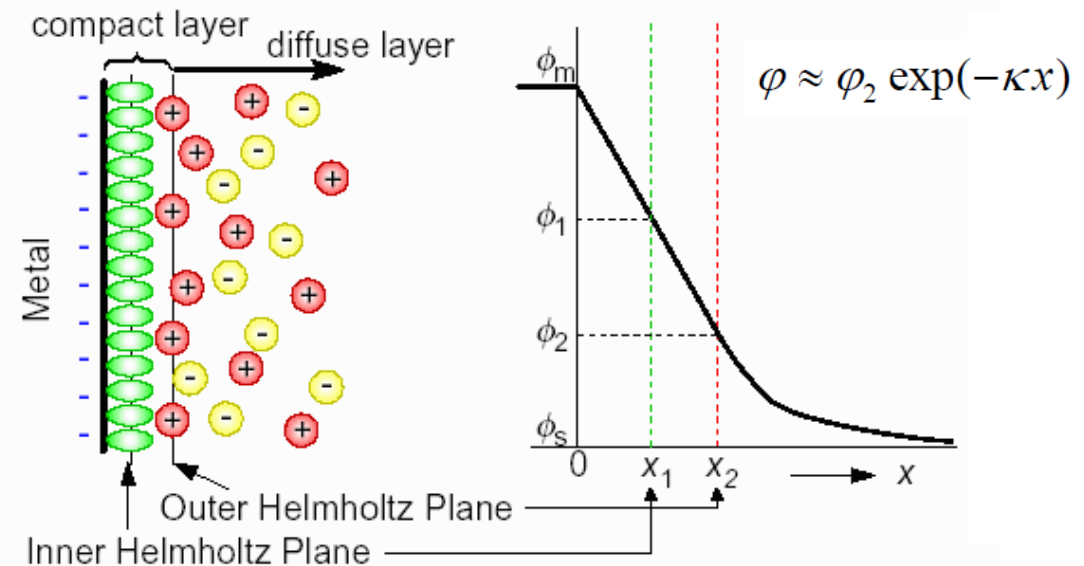
не зависит от природы
электрода

- Распределение потенциала в диффузном слое:

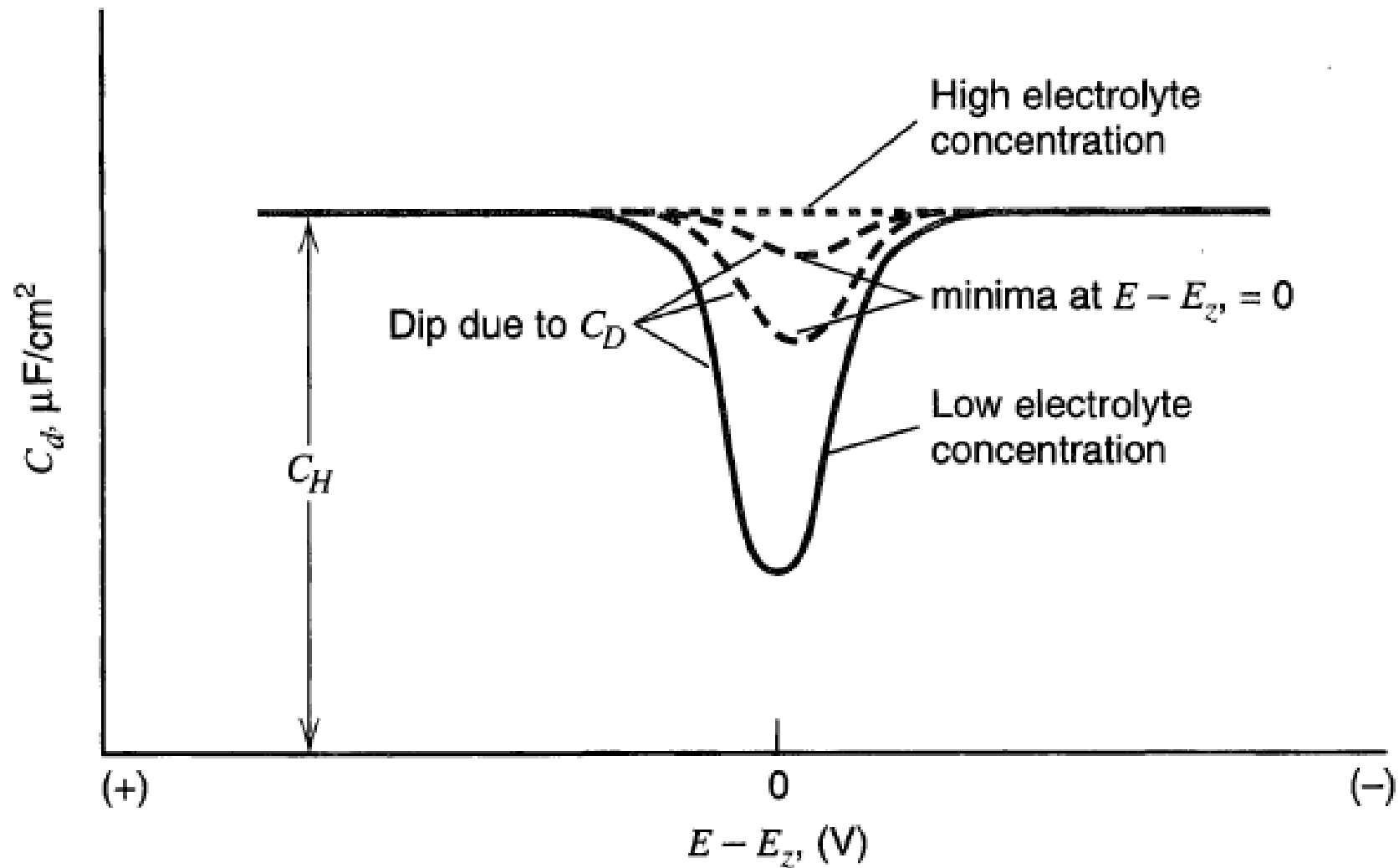
$$q_2 = -2\sqrt{2RT\varepsilon\varepsilon_0}\sqrt{c} \operatorname{sh}\left(\frac{F\varphi_2}{2RT}\right)$$

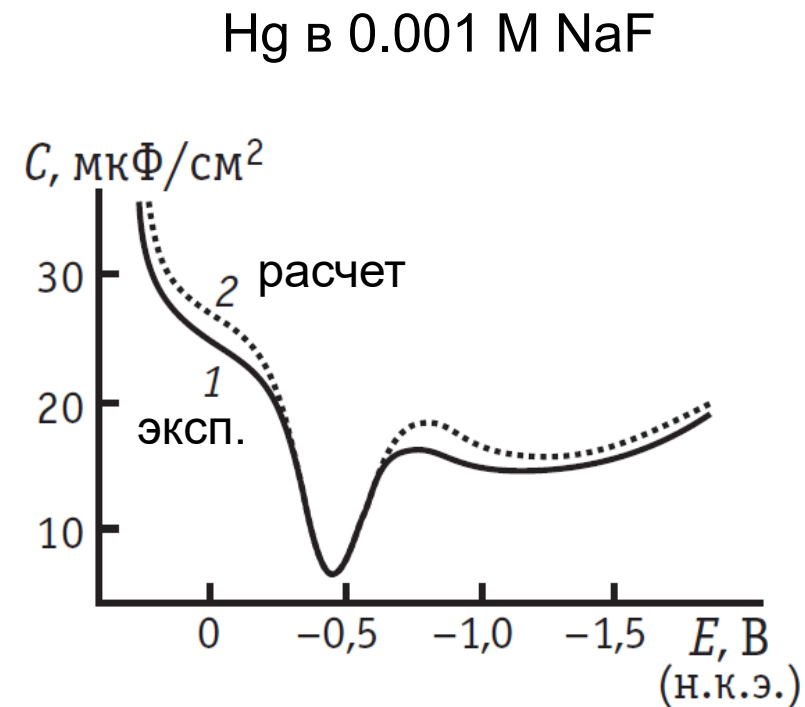
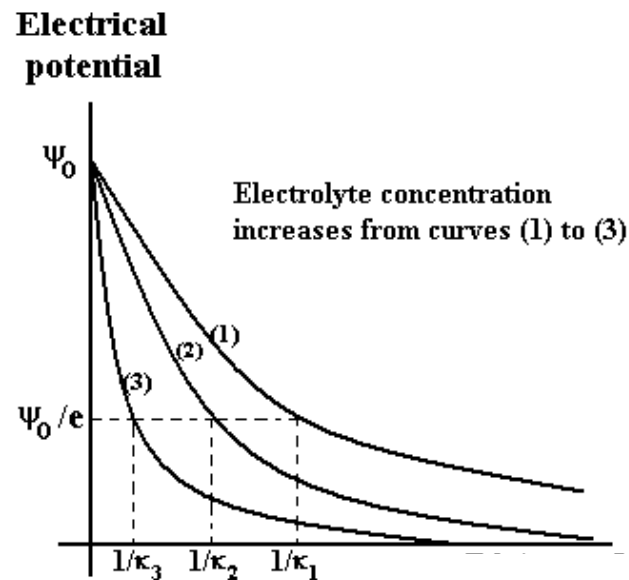
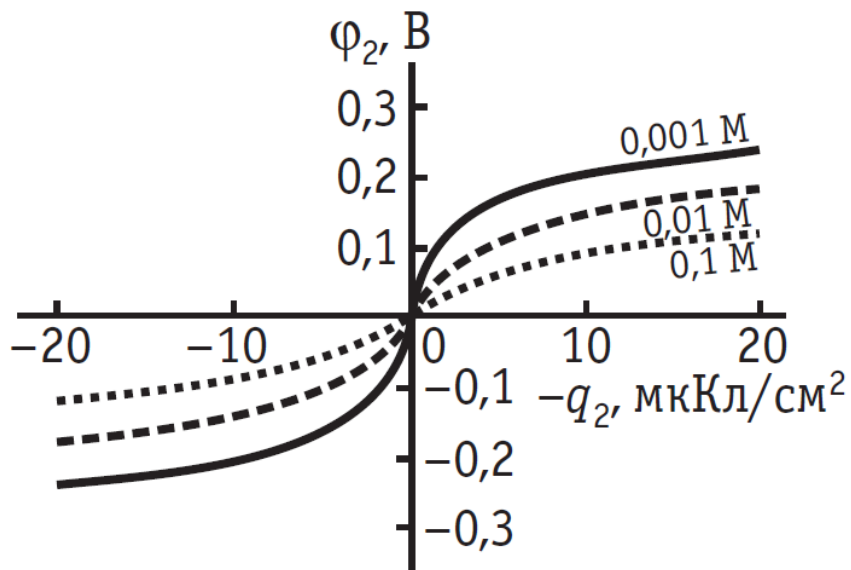
$$\varphi_2 = \frac{2RT}{F} \operatorname{arcsch} \frac{q}{2\sqrt{2RT\varepsilon\varepsilon_0}\sqrt{c}} \quad \text{--- } q_2$$

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



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





- При $q = \text{const}$ потенциал растет при снижении концентрации электролита

- Чем выше концентрация, тем круче спад потенциала с расстоянием

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

$$d\sigma = - \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad \text{Уравнение Гиббса}$$

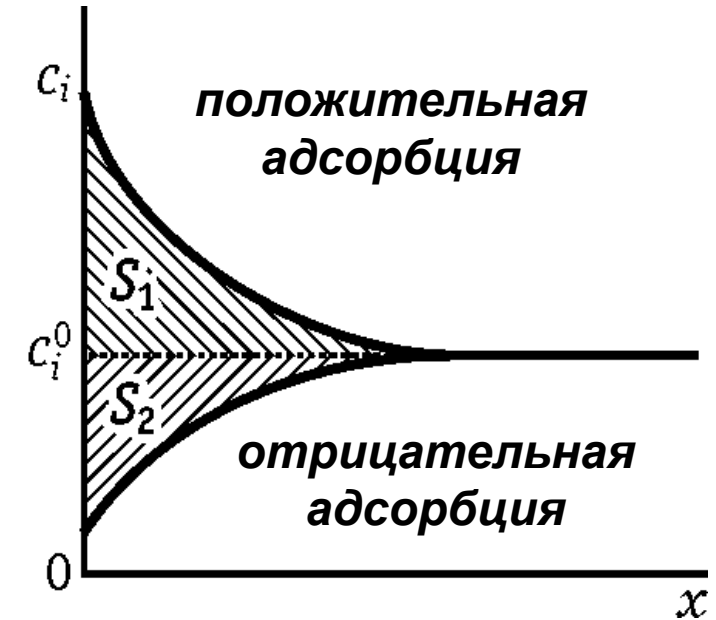
$\swarrow$ $\searrow$
 обратимая поверхностный
 поверхностная избыток
 работа

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

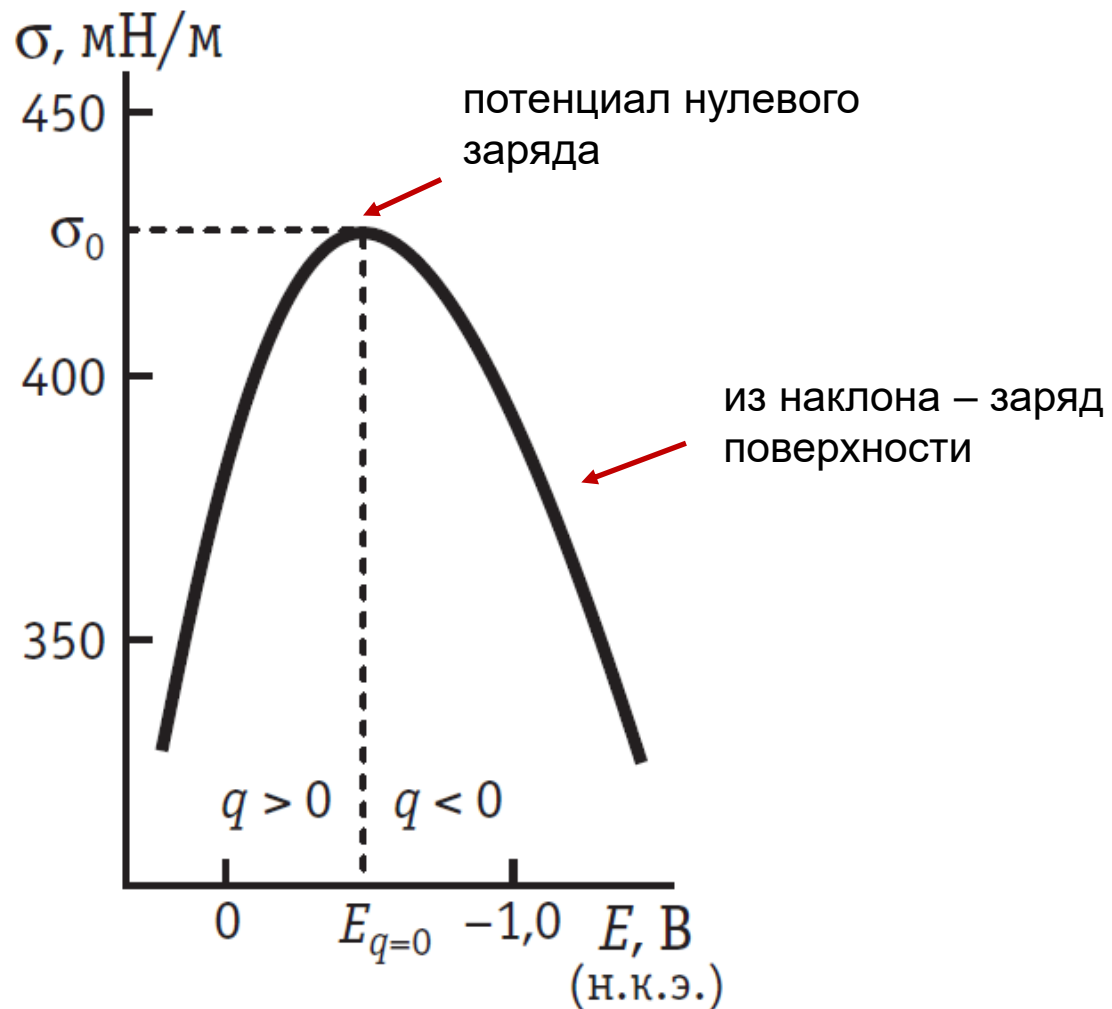
Γ_i – количество компонента i , которое нужно ввести (вывести) в систему для того, чтобы при увеличении поверхности раздела на единицу состав объемных фаз остался без изменения

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

Идеально поляризуемый электрод – нет электрохимических реакций, только изменение q



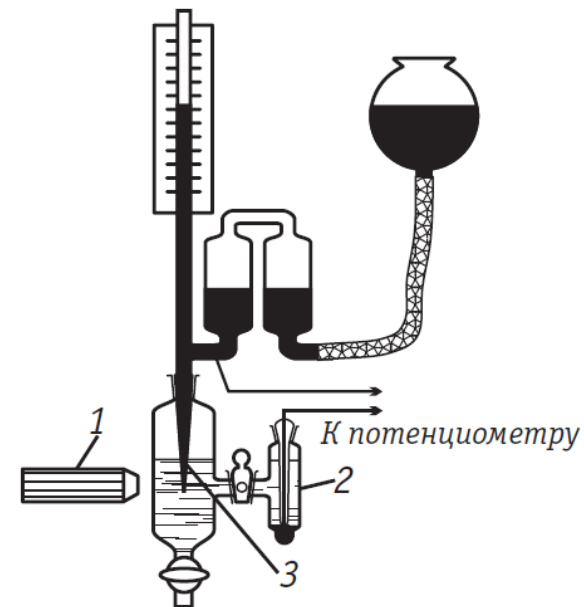
- зависимость пограничного натяжения на границе электрод/раствор от потенциала электрода и состава раствора



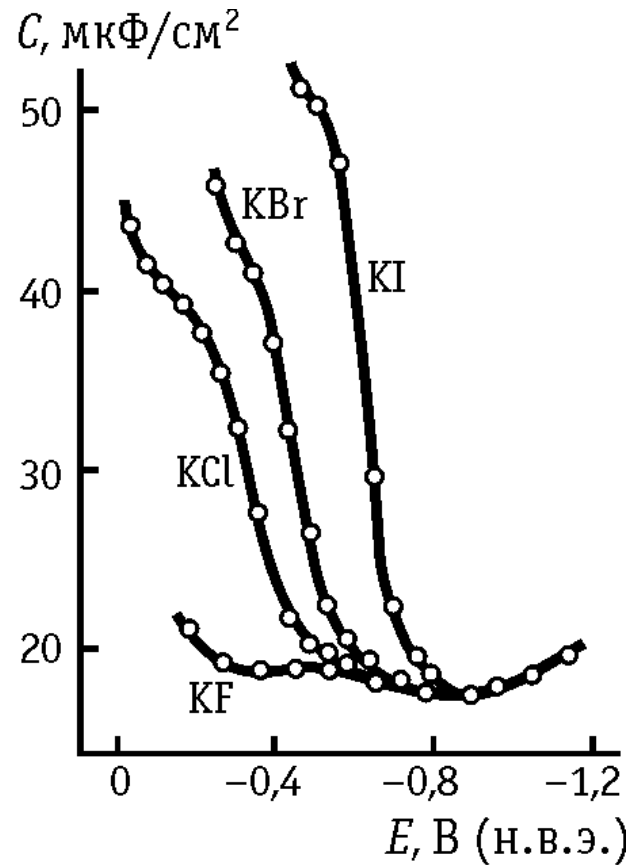
Уравнение Липпмана

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

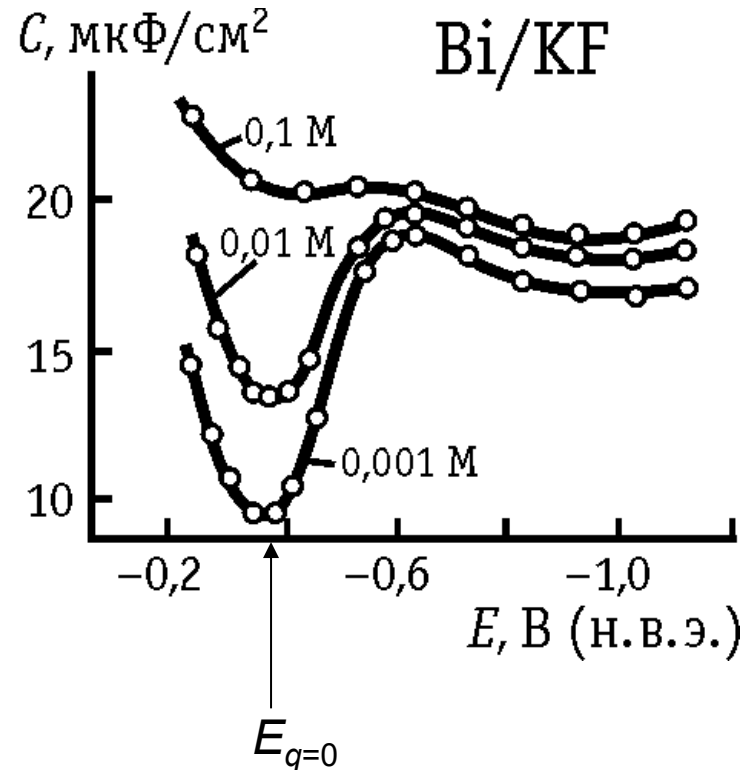
$$C = \left(\frac{\partial q}{\partial E} \right)_{a_i} = - \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial E^2} \right)_{a_i}$$



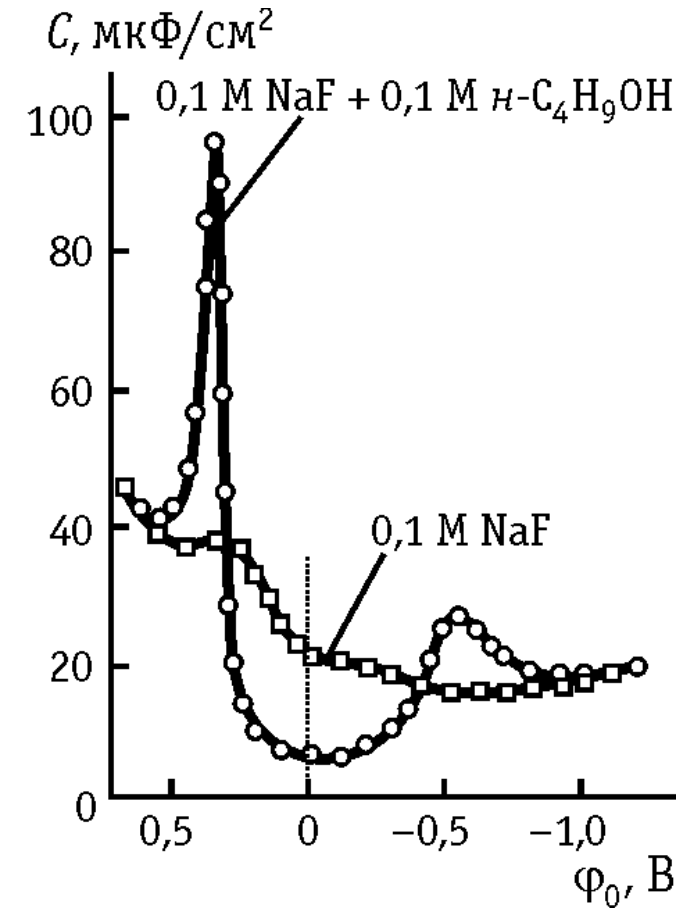
- Идеально поляризуемый электрод – емкость ДЭС
- Другой электрод – поляризационная емкость



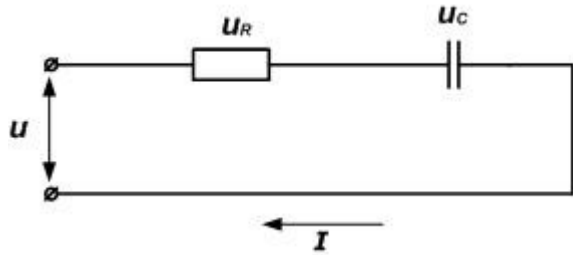
Рост C при специфической адсорбции



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



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

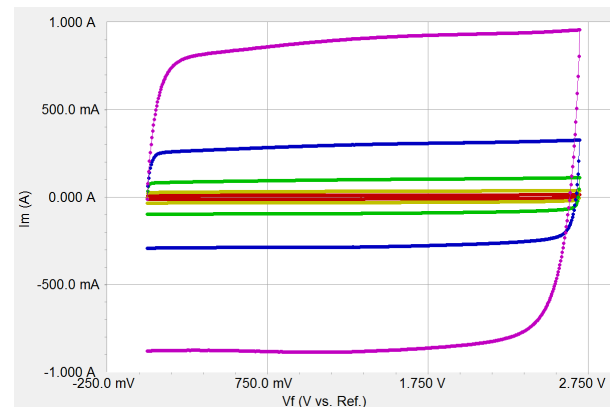
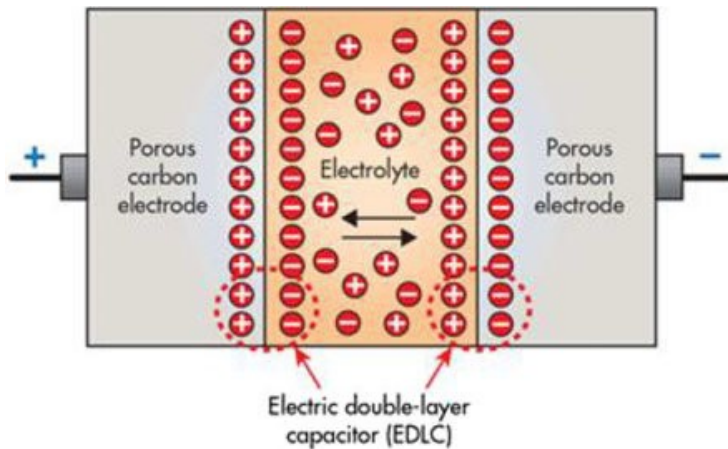
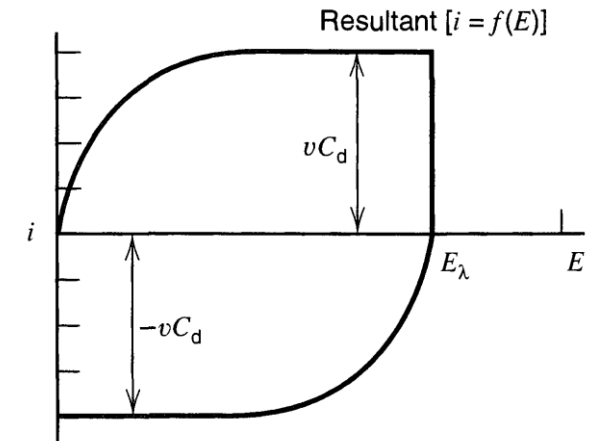
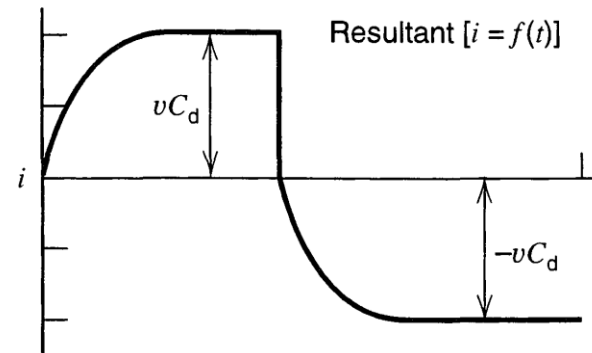
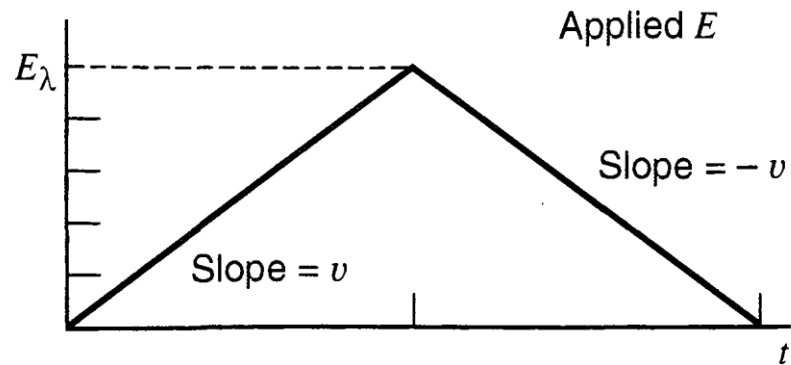


$$U = RI + \frac{\Delta Q}{C}$$

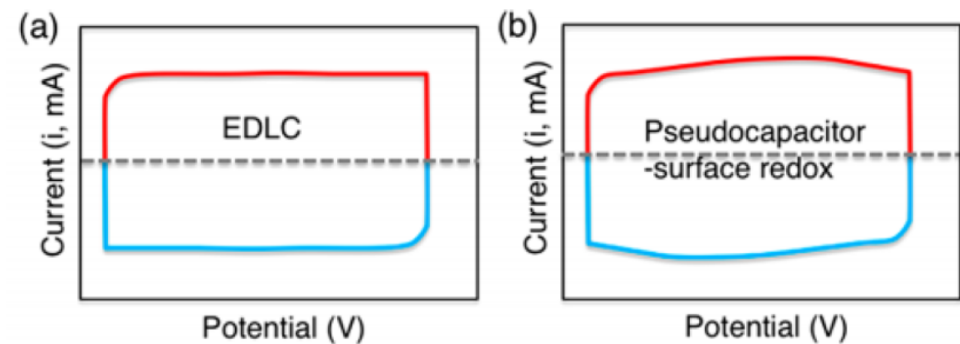
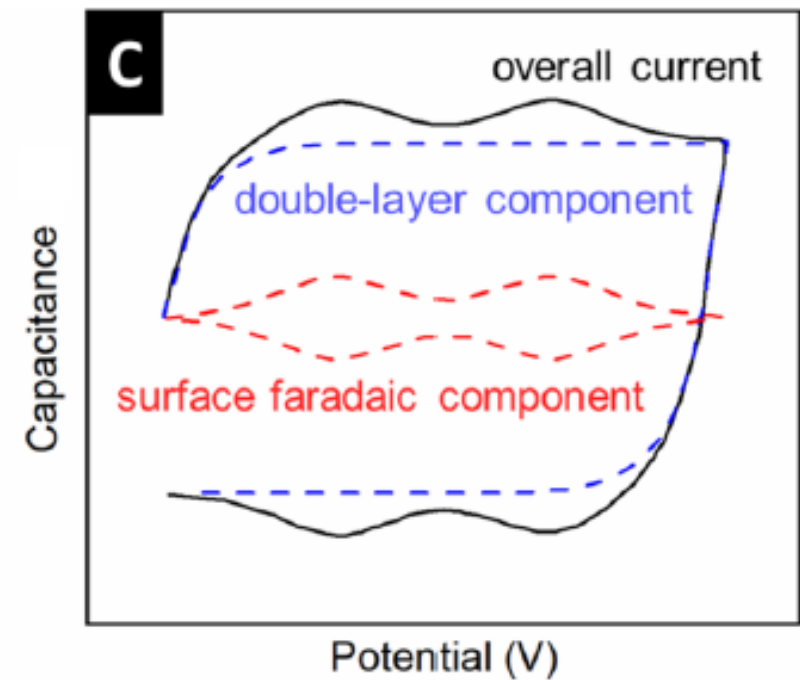
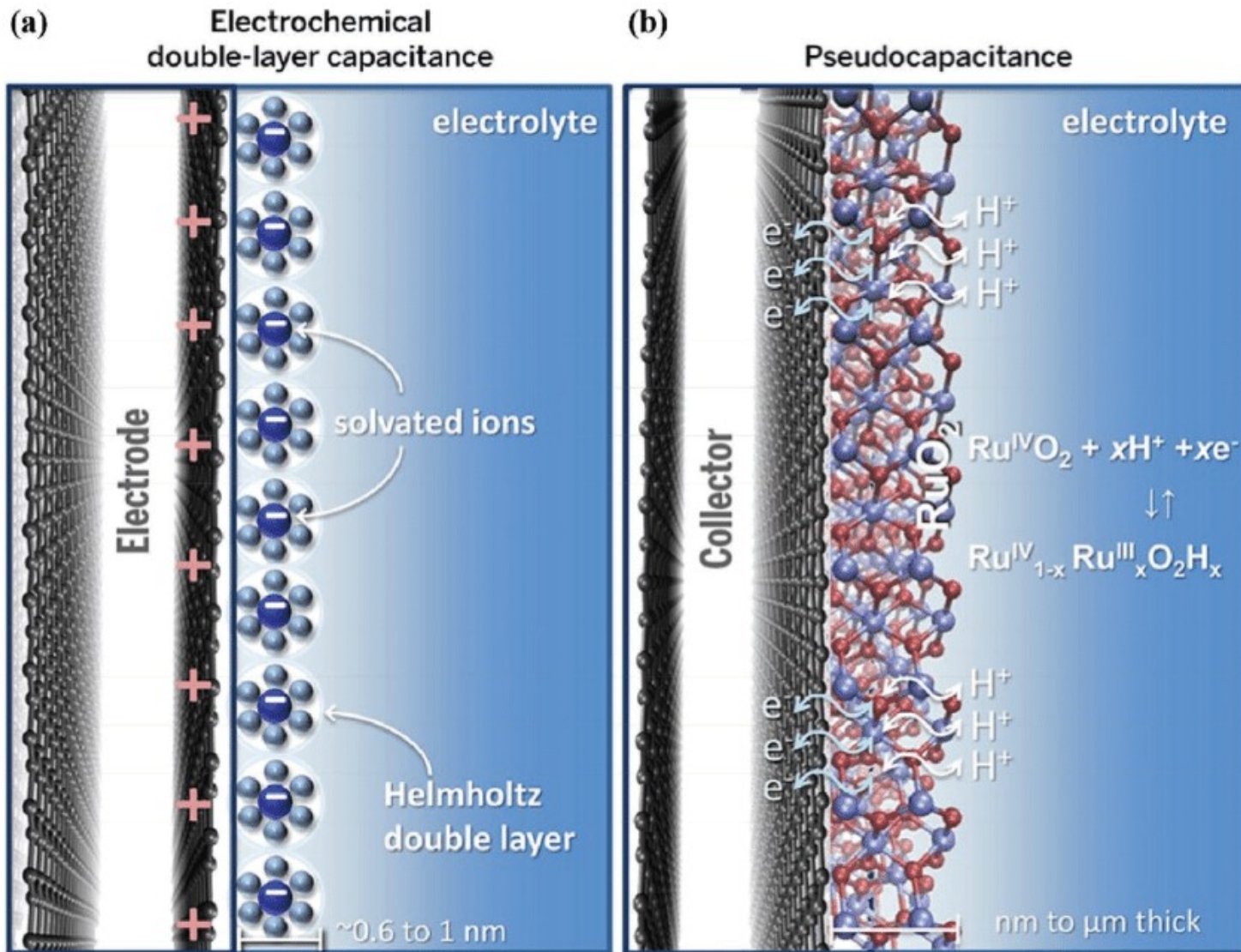
$$\frac{dU}{dt} = R \frac{dI}{dt} + \frac{I}{C}$$

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

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



Суперконденсаторы



Адсорбция

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

заряд ← q ← $zF\Gamma_{\max}$ ← степень заполнения
поверхностный избыток ← θ

- Ток линейно зависит от скорости развертки потенциала

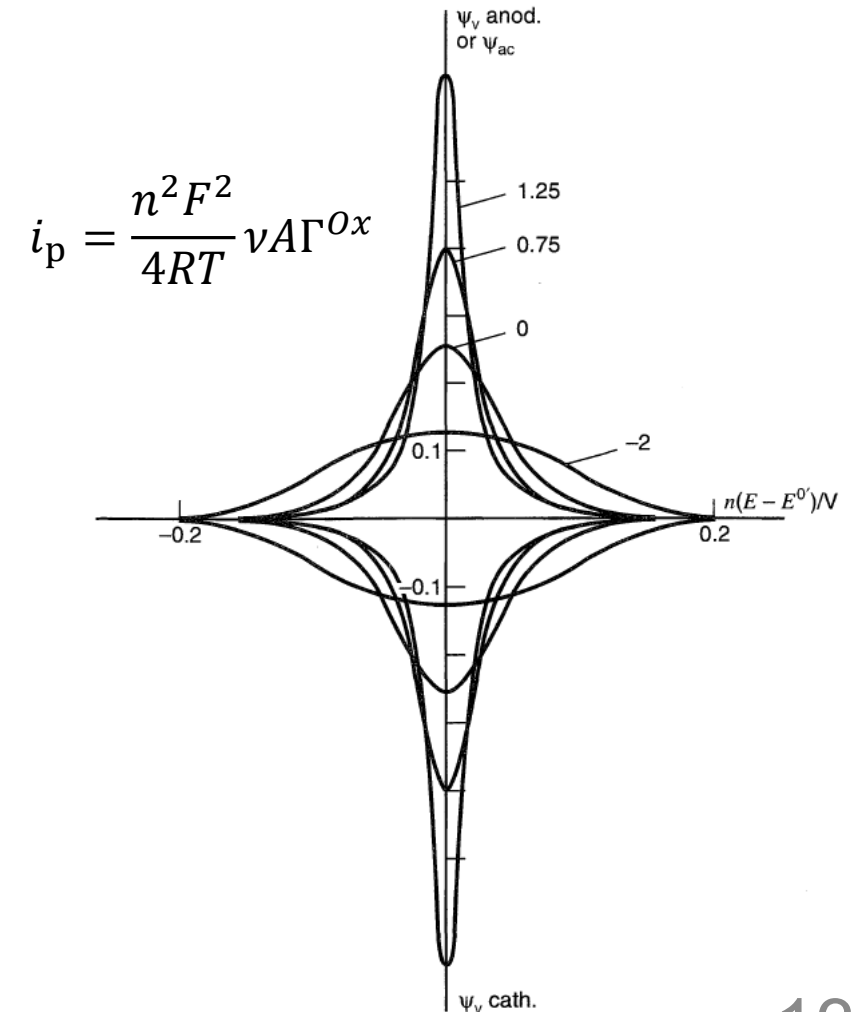
$$zFv = i = zF\Gamma_{\max} \frac{d\theta}{dt} = zF\Gamma_{\max} \frac{d\theta}{dE} \frac{dE}{dt} = zF\Gamma_{\max} \frac{d\theta}{dE} v$$

← zFv ← скорость процесса
← i ← плотность тока (A/S)
← $\frac{d\theta}{dE}$ ← параметр, характеризующий тип взаимодействия между адсорбатами

- Изотерма Фрумкина

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

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



Домашнее задание – 5

Рассчитать и построить циклические вольтамперограммы при скоростях развертки потенциала 1 и 1000 мВ/с для следующих соединений.

1) Оксид рутения (IV/III), кислая среда, $g = 1$

<https://doi.org/10.1155/2018/1273768>

2) Оксид марганца (IV), щелочная среда, $g = -1$

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.11.012>

3) Оксид рутения (IV/III), щелочная среда, $g = -2$

<https://doi.org/10.1155/2018/1273768>

4) Оксид титана (IV/III), щелочная среда, $g = 3$

<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.09.024>

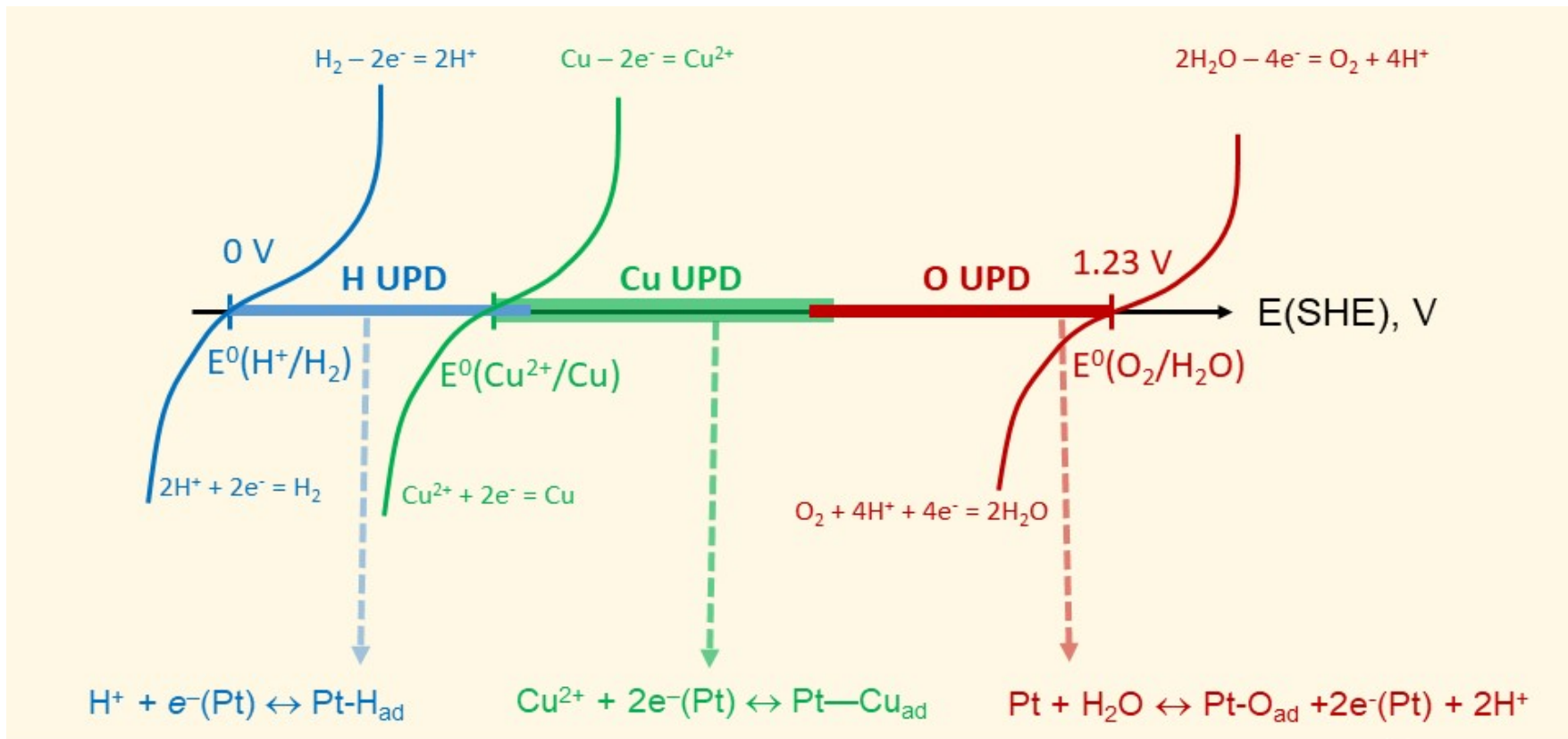
5) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_8\text{SH/Au}$ (I/0), нейтральная среда, $g = 0$

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/j100035a016>

Двойнослойную емкость для всех соединений принять равной 20 мкФ/см². Омическое сопротивление раствора – 10 Ом. Считать, что площадь электрода – 1 см².

Расчет провести только для одного (указанного) редокс-перехода.

Рассмотреть два случая: (1) в редокс процессе участвует каждый десятый поверхностный атом и (2) три монослоя атомов переходных металлов кристаллической структуры.



Дофазовое осаждение – образование монокатомных слоев при потенциалах положительнее равновесных

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

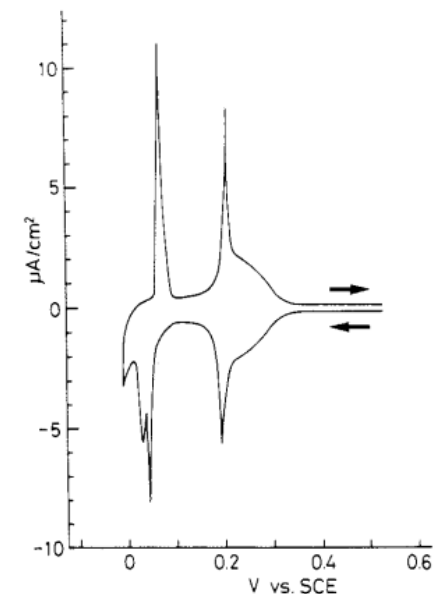
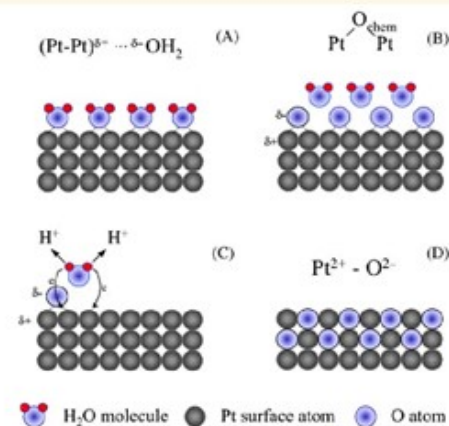
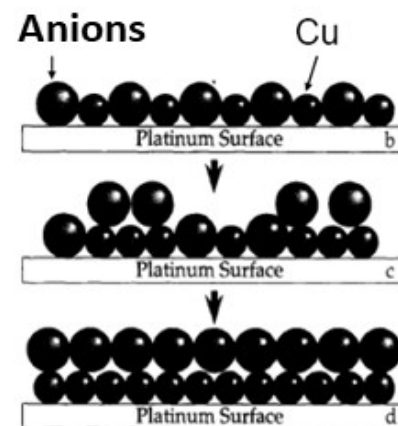
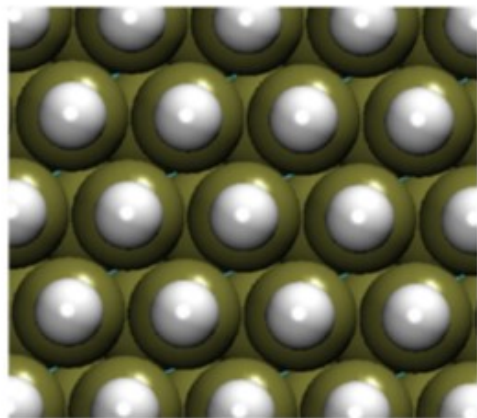
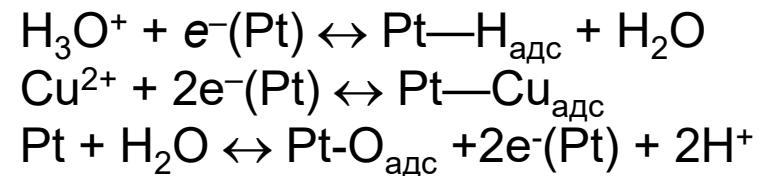


Figure 1. Cyclic voltammogram for a Au(111) electrode in $0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mM CuSO}_4$. Scan rate: $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Reproduced with permission from ref 32. Copyright 1991 Elsevier Sequoia SA.

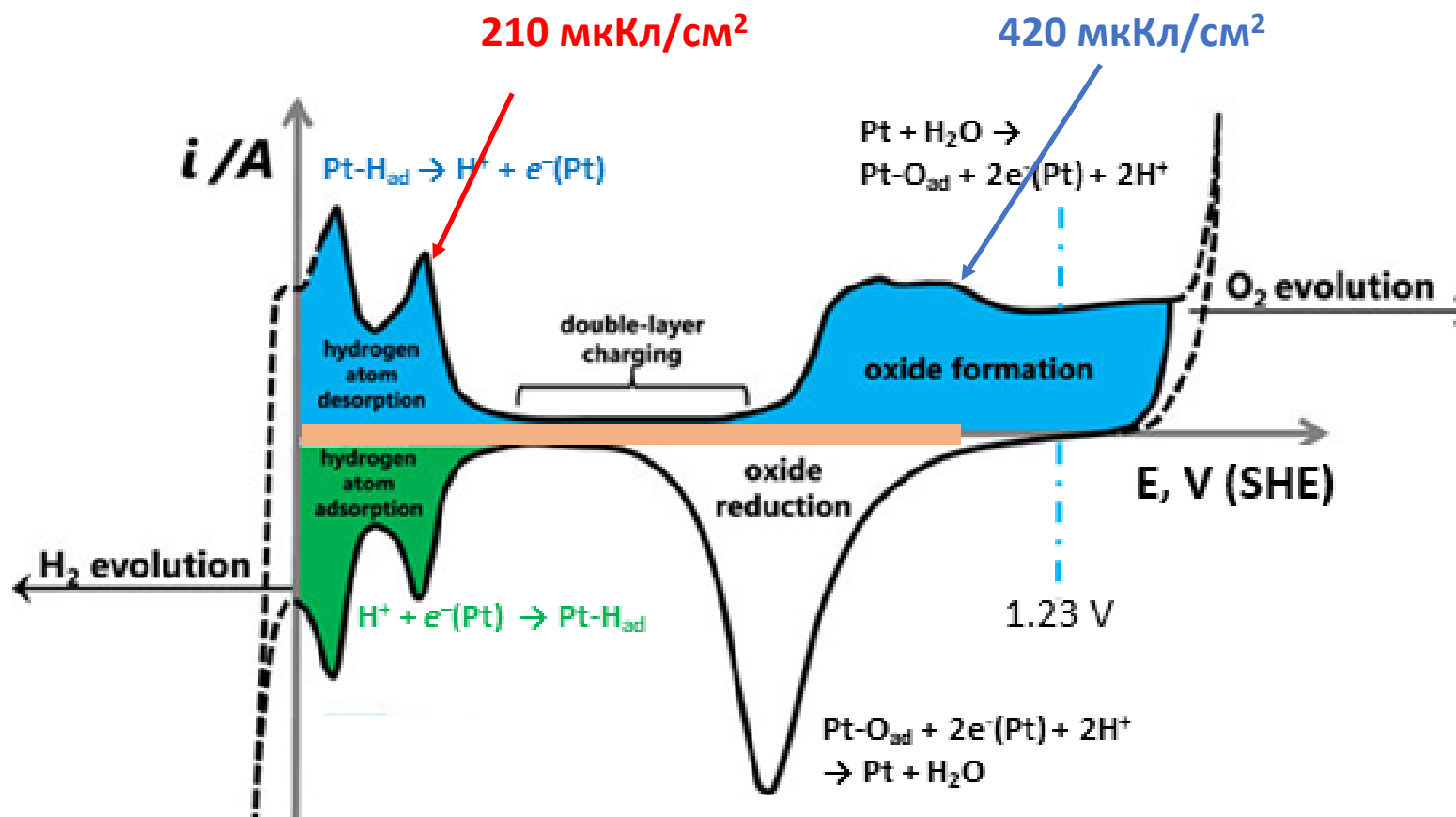


Идеально поляризуемый и
совершенно поляризуемый
электроды



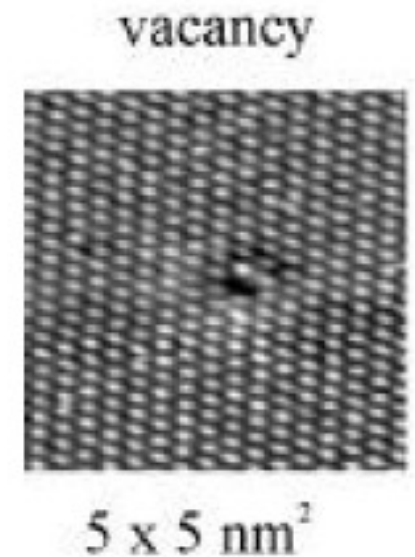
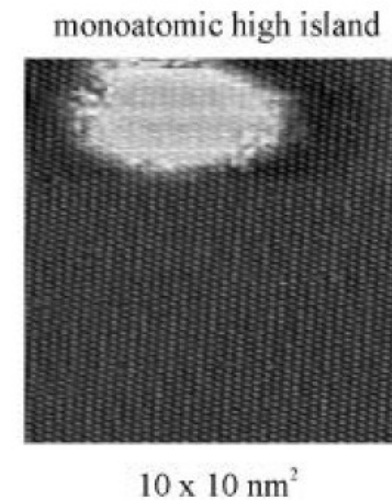
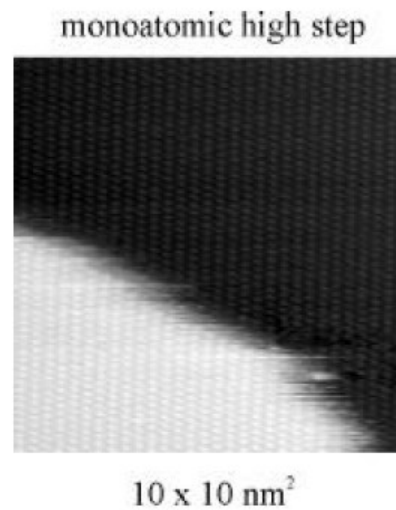
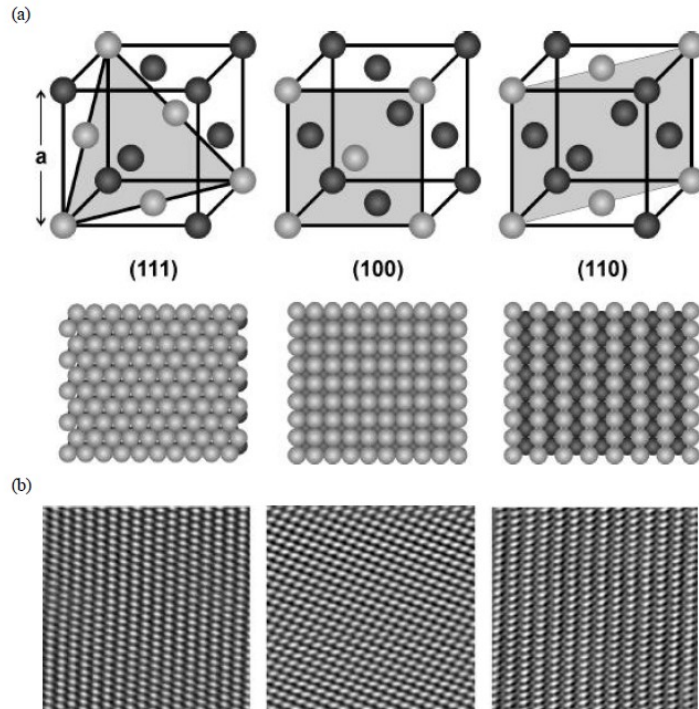
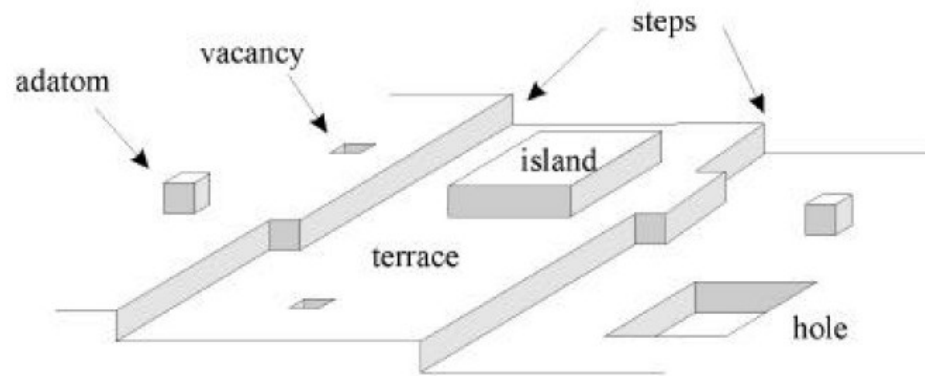
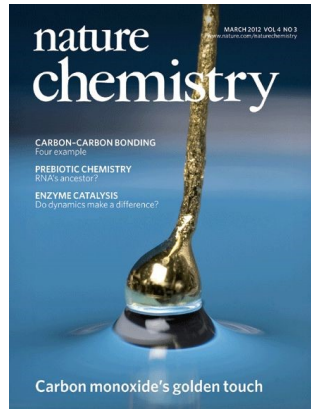
UPD

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



Монокристаллические электроды

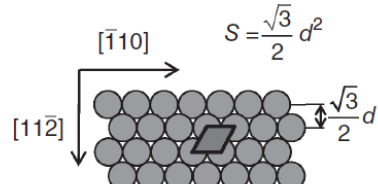
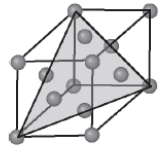
Clavilier, Faure, Guinet, Durand, 1980



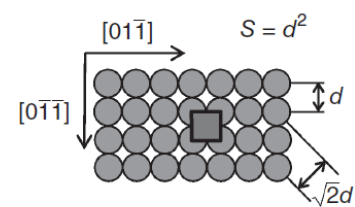
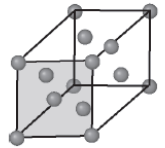
Структурная чувствительность адсорбции

Грани монокристалла

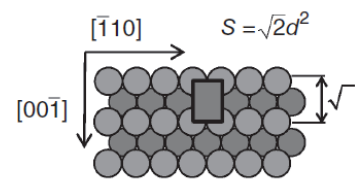
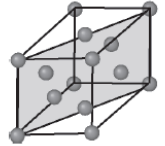
(a) fcc(111)



(b) fcc(100)



(c) fcc(110)



	$q_{ML} (\mu C cm^{-2})$
Pt(111)	240.3
Pt(100)	208.1
Pt(110)	147.2

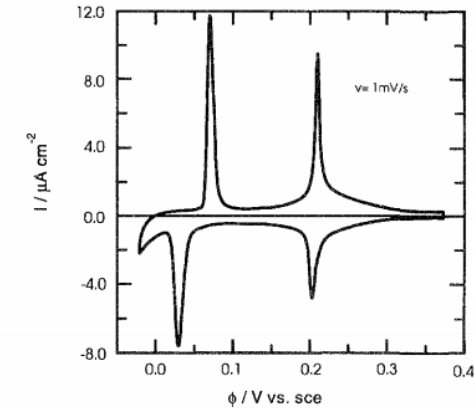
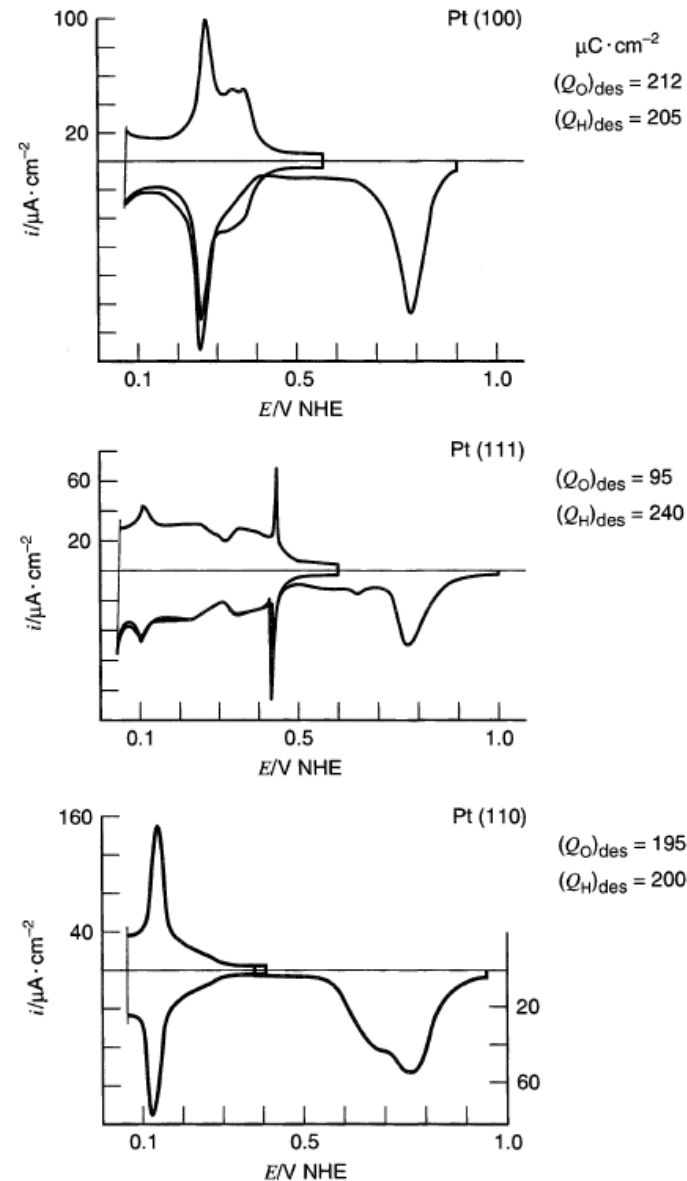


Figure 4.9 Cyclic voltammogram for the upd of copper on Au(111); the electrolyte is an aqueous solution of 0.05 M H_2SO_4 and 10^{-3} M $CuSO_4$; courtesy of D. Kolb, Ulm.

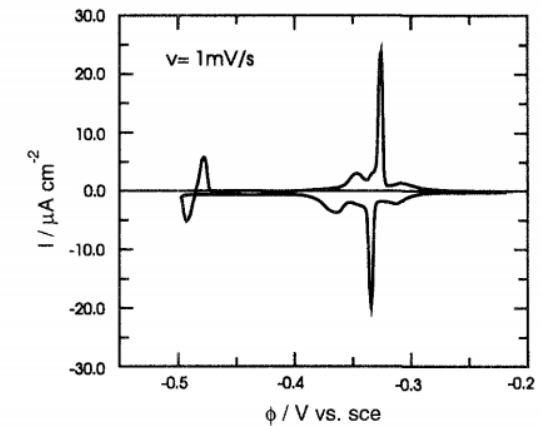


Figure 4.13 Cyclic voltammogram for the upd of lead on Ag(111); the electrolyte is an aqueous solution of 0.5 M $NaClO_4$, 10^{-3} M $HClO_4$, 10^{-3} M $Pb(ClO_4)_2$; courtesy of D. Kolb, Ulm.