Двойной слой и адсорбция на идеально поляризуемых электродах - самая длинная история школы А.Н.Фрумкина

В.В.Емец

43-Фрумкинские чтения

В качестве объекта будем рассматривать **идеально поляризуемый электрод** , т.е. электрод на поверхности которого не происходит перехода заряженных частиц между обеими обкладками ДЭС (определение введено **Кёнингом** в 1934г)

При формировании границы раздела фаз возникают 2 основных явления:

-адсорбция

-пространственное разделение зарядов (ДЭС)

Информацию об этих явлениях можно получить из электрокапиллярных данных и кривых дифференциальной емкости

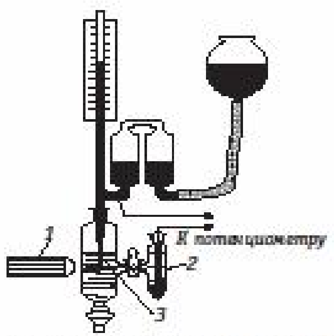
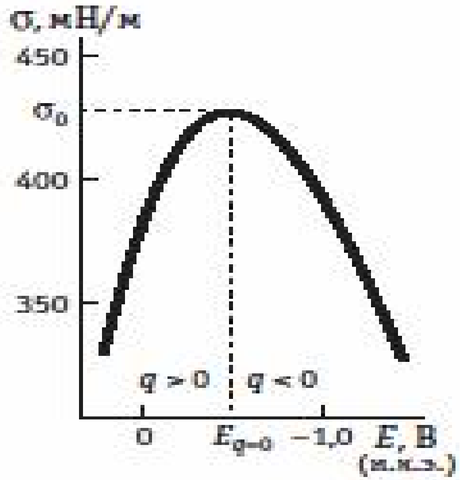


Рис. 7.6. Упрощенная схема капиллярного электрометра Гуи:
1 — горизонтальный микроскоп; 2 — каломельный электрод; 3 — конический капилляр



Электрокапиллярная кривая Hg-электрода в 0,5М растворе Na_2SO_4

ИЗ ЭКК можно определить поверхностные избытки, дифференцированием получить q,E- и C,E-кривые

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

- Электрокапиллярный метод начали применять для изучения ДЭС еще в конце 19 века (Г.Липпман, Ж.Гуи). В начале 20 века Ж.Гуи опубликовал обширные и весьма точные (прецизионные) данные по электрокапиллярности полученные с помощью капиллярного электрометра. Электрокапиллярные данные позволили сформулировать основные представления о строении ДЭС (модель Гельмгольца-Перена, Гуи-Чапмена, Штерна).

Одесский период (1916-1922)

- В 1915 А.Н.Фрумкин поступил на физ-мат. факультет Новороссийского университета в Одессе, где начал заниматься научной работой. С самого начала в его публикациях доминирует электрокапиллярная тематика.

А.Н.Фрумкин в молодые годы

А. Н. Фрумкинъ.

ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНЫЯ ЯВЛЕНІЯ

И

ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦІАЛЫ.

ОДЕССА.

1919.

1916

- 3. *Фрумкин А.Н. К теории электрокапиллярных явлений // ЖРФХО. Ч. хим. 1916. Т. 48, № 8/9. С. 1959.*
- 4. *Фрумкин А.Н. Электрокапиллярность и адсорбция // ЖРФХО. Ч. хим. 1916. Т. 48, № 8/9. С. 1959–1960.*

1917

- 5. *Фрумкин А.Н. Движения капель ртути под действием электрического тока // ЖРФХО. Ч. хим. 1917. Т. 49, № 3/4. С. 207–210*
- **1919**
- Выходит монография Фрумкин А.Н. «*Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы*» Дис. Одесса, 280с.

1920

- 6. *Frumkin A. On the theory of electrocapillarity. I // Philos. Mag. 1920. Vol. 40, N 237. P. 363–375.*
- 7. *Frumkin A. On the theory of electrocapillarity. II // Philos. Mag. 1920. Vol. 40, N 237. P. 375–385.*

1921

- 8. *Frumkin A. Zur Theorie der Adsorption // Журн. чист. и прикл. знаний. Отд. физ-мат. и техн. наук. 1921. Т. 1, № 1. С. 36–48.*

НИФХИ им. Л.Я. Карпова (1922-1932гг.)

В 1922г - Фрумкин переехал в Москву и по приглашению А.Н.Баха начал работать в Химическом институте им. Л.Я.Карпова в качестве руководителя отдела поверхностных явлений

А.Н. Бах и А.Н. Фрумкин

В этот период он исследует

Поверхностные явления на границах раздела:
-раствор/воздух,
-Hg/раствор,
-амальгама/раствор.

Механизмы процессов адсорбции на твердой поверхности. Основной объект исследований – активированный уголь.

Взаимосвязь поверхностных и электрохимических свойств металлов; условия возникновения разности потенциалов на границе металл/раствор.

Выводит основное уравнение электрокатилярности
Понятие потенциал нулевого заряда.

90% публикаций за период 1922-1932гг. посвящены электрокапилярным явлениям

Кафедра электрохимии МГУ

- В 1930 г. А.Н. Фрумкин был приглашен работать в МГУ
- В 1933 г. организовал кафедру электрохимии и по 1976 был ее руководителем
- 1933 году А.Н.Фрумкин совершил прорыв в электрохимической кинетике - создал теорию замедленного разряда, связывающую скорость электродной реакции и строение заряженной межфазной границы. Это определило два основных взаимосвязанных направления работы кафедры электрохимии.
- В 1934г. кафедра электрохимии выпустила первых дипломников. Среди тем дипломных работ прослеживается ярко выраженное двойнослойное направление

Дипломные работы.

Специальность по профилю химика инженера-исследователя «электрохимия» (приказ № 1 от 1.1.1934 г.)

Ряд дипломных работ кафедры были посвящены исследованию адсорбционных явлений

- **Веселовский Владимир Иванович** ***Определение действительной величины поверхности металла по способу измерения электрической емкости двойного слоя.***

  С 1934 г. – сотрудник НИФХИ им. Л.Я. Карпова. С 1948 г. – заведующий лабораторией электрохимии НИФХИ им. Л.Я. Карпова. Доктор наук (1949 г.), работа по фотохимии. Основная область интересов – электрохимия полупроводников и радиационная электрохимия.

- **Зимин Александр Васильевич** ***Изучение перезарядки кислородного угля в растворе щелочи.***

  После окончания поступил в аспирантуру НИФХИ им. Л.Я. Карпова, затем защитил кандидатскую диссертацию. Во время войны работал в закрытом институте по военной тематике. Его работа в те годы отмечена Орденом трудового красного знамени. С 1947 г. старший научный сотрудник.

- **Лунев Александр Федорович** ***Зависимости адсорбции от времени на платинированном угле.***

Продолжение тематики, в том числе статьи опубликованные по результатам дипломной работы:

-**Lewina S., Frumkin A., Lunev A.** *Der Einfluss von Platin auf die Adsorptionse igenshaften der Kohle in Elektrolytlosungen* // Acta physicochim. URSS. 1935. Vol.3. N4. S.397-412.

- **Левина С., Фрумкин А., Лунев А.** *Влияние платины на адсорбционные свойства угля в растворах электролитов* // Журн. физ. химии. 1936. Т.7, №5. С. 664-673.

Сотрудник Института физической химии АН СССР, работы по защите металлов от коррозии, кандидат химических наук.

- **Панкратов Афанасий Ильич** ***К вопросу о строении поверхностного слоя. Разности потенциалов на границе между воздухом и растворами неорганических электролитов.***

  Работал на кафедре электрохимии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Тематика работ – изучение электрических свойств монослоев омега-галоидозамещенных кислот жирного ряда

  Продолжение тематики, в том числе статьи опубликованные по результатам дипломной работы:

  - **Панкратов А.И.** *Свойства мономолекулярных слоев растворов солей* // Журн физ. Химии. 1938. Т. 12. № 5. С. 541.

  - **Панкратов А.И.** *Change in the drop of potential at the air solution interface as related to the age of the latter*. ДАН. 1939. Т. 24. С. 149–151.

  - **Frumkin A., Pankratov A**. *Properties of monomolecular layers on solutions of salts. II* // Acta physicochim. URSS. 1939. Vol.10. N1. P.55-64.

- **Сергеева Валентина Федоровна** ***Электрокапиллярные кривые галоидозамещенных бензолов.***

  С 1937 г. – ассистент, старший преподаватель, доцент на физико-химическом факультете Казахского государственного университета им. С.М. Кирова. Тематика исследований: физико-химические свойства растворов, многокомпонентных жидкостных систем. Доктор химических наук (1966 г.), тема диссертации “Высаливание и всаливание неэлектролитов”.

Институт Электрохимии АН СССР

- В 1939 г. А. Н. Фрумкин был избран директором Коллоидо-электрохимического Института АН СССР, преобразованного в 1945г. в Институт физической химии АН СССР

- На базе отдела электрохимии этого института в 1958 г. А. Н.Фрумкин организовал Институт электрохимии АН СССР (ИЭЛАН), который возглавлял до конца жизни.

Структура заряженных межфазных границ - одна из ключевых тем ИЭЛАН

Метод измерения дифференциальной емкости - наиболее точный инструмент изучения ДЭС как на жидких так и на твердых электродах

- Существенным ограничением электрокапиллярного метода является то, что он применим лишь к жидким электродам. Более универсальным методом является измерение диф. емкости.

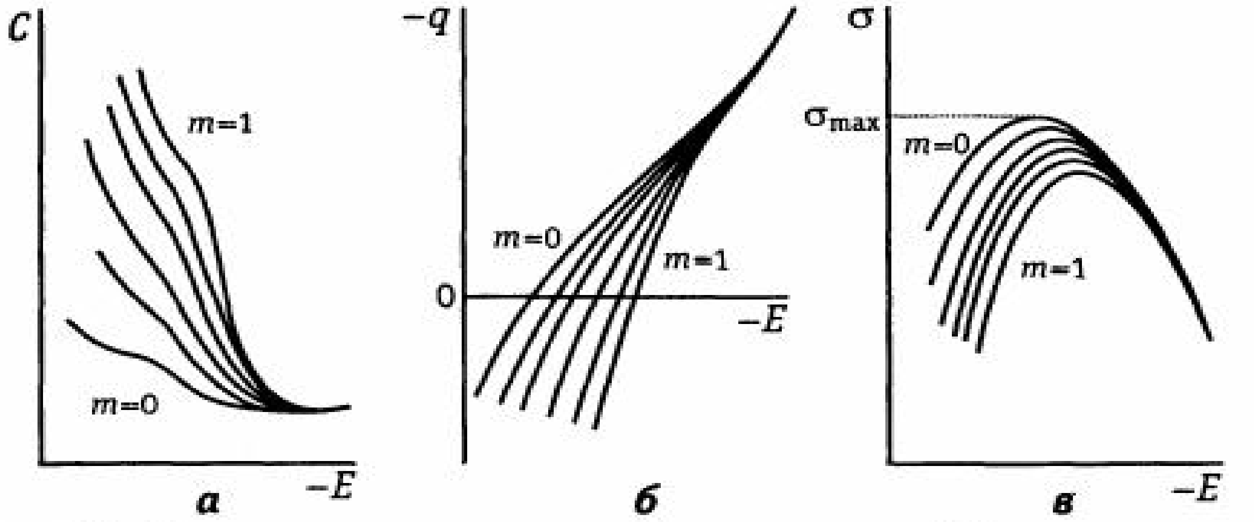


Рис. 7.15. Характерные кривые емкости (*а*), кривые заряда (*б*) и электрокапиллярные кривые (*в*) для системы *mc* M NaI + (1 − *m*)*c* M NaF

- Метод измерения емкости ДЭС позволяет определить ПНЗ, зависимость заряда электрода от его потенциала, с точностью до константы рассчитать серию σ, E-кривых и определить поверхностные избытки специфически адсорбированных ионов и органических молекул.
- Разработка и экспериментальная проверка метода измерения емкости проводилась на Hg-электроде (А.Н.Фрумкин и сотр. Д. Грэм) в дальнейшем этот метод был широко использован для изучения ДЭС на твердых электродах

Первые эксперименты по измерению дифференциальной емкости и отработка методики

На границе Hg/раствор проведены в работах
М.А. Проскурина, М.А. Ворсиной и А.Н.Фрумкина

.

- M. Proskurnin, A. Frumkin , Trans. Faraday Soc. 361(1935) 110.
- М.А.Ворсина, А.Н.Фрумкин ДАН СССР 24 (1939) 918.
- М.А. Проскурин, М.А.Ворсина ДАН СССР 24 (1939) 915.
- А.Н. Фрумкин Изв. АН СССР, ОХН, (1940) 3.
- A. Frumkin Trans. Faraday Soc. 36 (1940) 117.

На границе ПК-электрод/раствор проведены
Т.И. Борисовой, Б.В. Эршлером и А.Н. Фрумкиным

- Борисова Т.И., Эршлер Б.В., Фрумкин А.Н. Определение нулевых точек твердых металлов по измерениям емкости двойного слоя //Ж. физ химии. 1948. Т.22.С.925.

Значительный вклад в **отработку методики** измерения диф. емкости на жидких и твердых электродах внесли следующие группы

Б.Б.Дамаскин и сотр. МГУ

Д.И. Лейкис, К.В. Рыбалка, Э.С. Севастьянов и сотр. ИЭЛАН,

И.А.Багоцкая, Н.Б.Григорьев и сотр. **ИЭЛАН**,

У.В.Пальм, В.Э. Паст и сотр.
Тартуского ун-та.

Сформировались 3 центра двойнослойных исследований школы Фрумкина

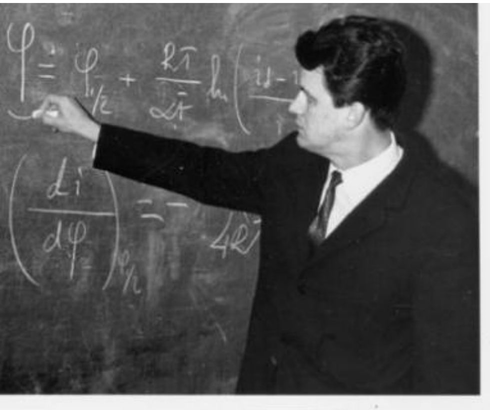
Химический факультет МГУ

ИЭЛАН

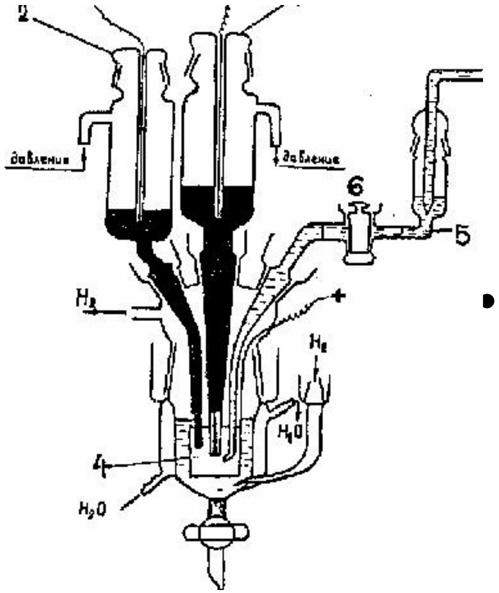
Тартуский университет

Hg-Электрод. Кафедра электрохимии МГУ

Граница раздела Hg/раствор стала объектом всестороннего изучения на кафедре электрохимии МГУ в работах А.Н. Фрумкина, Б.Б.Дамаскина и сотр.



БОРИС БОРИСОВИЧ ДАМАСКИН



Hg-электрод сыграл значительную роль в развитии представлений о структуре ДЭС и адсорбции. С его помощью получены прецизионные данные о параметрах ДЭС.

Преимущества Hg-электрода:

широкий интервал идеальной поляризуемости;

легкость очистки;

жидкое агрегатное состояние;

- возможность проведения измерений на обновляющейся поверхности.

- Работа проводилась по 2 основным направлениям:
  - исследование специфической адсорбции органических веществ из водных растворов на Hg –электроде;
  - исследование структуры ДЭС и специфической адсорбции ионов на Hg-электроде из водных и неводных растворов.
- Была развита количественная феноменологическая теория обратимой адсорбции ионов и органических соединений на электродах: теория Дамаскина-Фрумкина. Результаты работы обобщены в 1968 году в **книге «Адсорбция органических соединений на электродах».** Авторы Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий и В.В. Батраков

ПК электроды

- Прогресс в изучении структуры ДЭС на твердых электродах был достигнут, начиная с середины 60-х годов после отработкой методики измерения диф. емкости
- Он был связан с
- использованием особо чистых металлов;
- совершенствованием методик, подготовки их поверхности.

Научный руководитель лаборатории электрохимии проф. У. В. Пальм и зав. каф. неорганической химии проф. В. Э. Паст — ведущие специалисты по изучению кинетики электродных процессов.

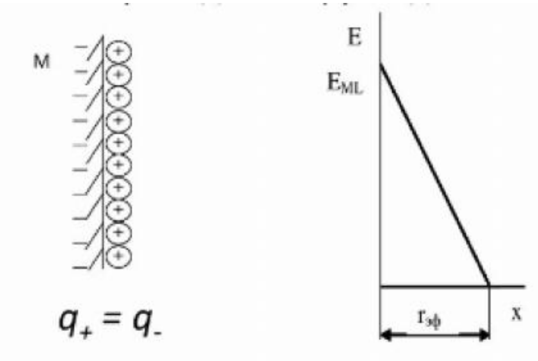
- **Исследованы**
- Структура ДЭС на различных ПК электродах в водных растворах. Гр. Д.И.Лейкис, К.В. Рыбалка, Э.С. Севастьянов и сотр. ИЭЛАН

  Гр. Н.Б. Григорьева и сотр. ИЭЛАН

  Гр. В.Я.Мишук, М.А. Абатуров, В.В. Елкин и сотр. ИЭЛАН
- Структура ДЭС и специфическая адсорбция ионов на ПК Bi - электроде в водных и неводных растворах.

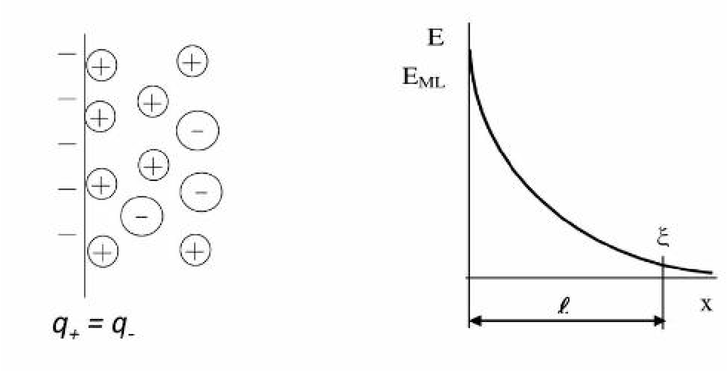
  Гр. У.В. Пальм, В.Э. Паст и сотр. Тартуский университет
- **Подтверждена** применимость основных положения ТГЧГ к различным ПК-электродам с учетом фактора шероховатости поверхности и получены их двойнослойные характеристики.

Модели ионного ДЭС



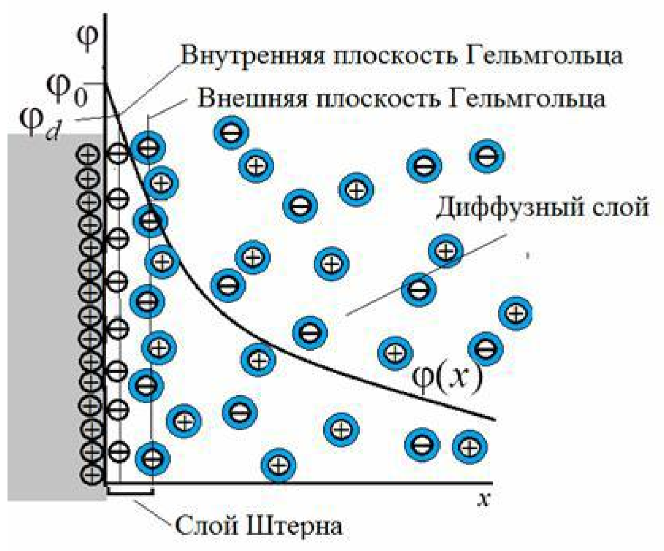
Модель конденсированного ДЭС Гельмгольца - Перена - 1879г

ДЭС как плоский конденсатор образованный заряженной поверхностью металла и притянутыми ионами из раствора



Модель диффузного ДЭС
Ж. Гуи - 1910г.
Д.Чапмен -1913г.

Учет электростатического взаимодействия ионов с поверхностью эл-да и теплового движения ионов. Решение уравнения Пуасона-Больцмана. Теория объясняла зависимость емкости от температуры и концентрации.



В 1924 г. О. Штерн объеденил модели Гельмгольца и ГЧ, учел собственные размеры ионов, а также силы неэлектростатического взаимодействия ионов с металлом.

Дальнейшее развитие модельных представлений о ДЭС

- В дальнейшем в ТГЧШ был внесен ряд усовершенствований, (А. Н. Фрумкин, О. А. Есин, Б. В. Эршлер, Д. Грэм, Р. Парсонс и др.).
- Согласно Д. Грэму в растворе пов.-неактивного электролита ДЭС можно представить как 2 последовательно соединенных конденсатора (плотный слой с емкостью C_i и диффузный слой с емкостью C_d).
- $C^{-1} = C_i^{-1} + C_d^{-1}$
- ТГЧГ носит общий характер, позволяет рассчитывать емкость плотной части ДЭС C_i. При этом связь C_i со строением в-ва в рамках ТГЧГ не рассматривается.

<u>От чего зависит</u> C_i ?

- Исследования **ДЭС на Hg-** (**Б.Б.Дамаскин и сотр. МГУ**) и **Bi-электродах** (**У.В.Пальм и сотр. Тартуского ун-та**) в **<u>различных растворителях</u>** показали, что

\- **форма** рассчитанных по теории ГЧШГ **C_i,q-кривых в значительной степени определяется <u>природой растворителя</u>**. Этот результат стимулировал развитие так называемых “**<u>молекулярных</u>**” моделей. В этих моделях слой прилегающих к электроду молекул растворителя описывается, исходя из представлений об <u>изменении ориентации диполей</u> под действием электрического поля, о <u>взаимодействии диполей между собой и с поверхностью металла и о существовании различных молекулярных структур</u>. Модели **Уоттс–Тобина, Бокриса, Дамаскина, Макдональда, Дамаскина-Фрумкина, Фосетта, Левина и др.**

Растворитель как диэлектрическая прослойка ДЭС

- До середины 60^{х} годов основной вывод из работ, по структуре ДЭС на границе раздела металл/раствор был такой. **Свойства ДЭС на различных электродах** такие же**, как** и **на ртути.**
- В 1947 году **Грэм**, писал «Почти все, что хочется знать и в принципе можно узнать о двойном электрическом слое, можно выяснить на поверхности ртути»
- Через 20 лет **Пейн**, писал «Работы последних 20 лет полностью подтверждают слова Грэма»
- До середины 60^{х} годов

- **Роль металла в структуре ДЭС** сводилась к **роли заряженной плоскости**
- **Растворитель** рассматривался **как индифферентная** по отношению к металлу **среда (диэлектрическая прослойка** между металлом и ионами**).**
- **Специфика металла** проявлялась главным образом **в положении ПНЗ**, а не в самой структуре ДЭС.

Ga-электрод

ИРИНА АЛЕКСЕЕВНА БАГОЦКАЯ (*1921 – 2007*)

- **<u>Роль металла</u>** в структуре ДЭС **<u>была кардинально пересмотрена</u>** в середине 60 годов при изучении структуры **<u>ДЭС на особо чистом галлии</u>** (А.Н.Фрумкин, И.А. Багоцкая, Н.С.Поляновская, Н.Б.Григорьев и сотр.).
- Фрумкин А.Н., Григорьев Н.Б., Багоцкая И.А. Изучение строения двойного электрического слоя на галлии методом дифференциальной емкости. //ДАН СССР. 1964.Т.157. С.957.
- Фрумкин А.Н., Поляновская Н.С., Григорьев Н.Б. Электрокапиллярные кривые жидкого галлия. //ДАН СССР. 1964.Т.157. С.1455.
- Frumkin A., Polianovskaya N., Grigoryev N., Bagotskaya I. Electrocapillary phenomena on gallium. // Electrochim. Acta. 1965. V.10. P.793.
- **Было установлено**, что по мере уменьшения отрицательного заряда диф. **емкость на Ga электроде** возрастает значительно быстрее, чем на Hg, и при ПНЗ **в 4,5 раза выше, чем емкость на Hg**. В области больших отрицательных зарядов емкости на Hg и Ga совпадают.
- Полученные результаты объяснены переориентацией молекул воды отрицательным концом диполя к поверхности металла, вследствие **химического взаимодействия кислорода молекулы воды с электродом**.
- Введено представление о более высокой **гидрофильности** Ga по сравнению с Hg

ДЭС на отдельных гранях монокристалла

Кристаллы золота

Кристаллы серебра

- Первые исследования ДЭС монокристаллического электрода проведены Д.И. Лейкис и Б.Н. Кабановым в 1957 г. на катоднополированных **монокристаллических гранях Pb**

-**Лейкис Д.И.,Кабанов Б.Н.** *К методике измерения емкости двойного электрического слоя на твердых электродах.* Новые методы физико–химических исследований. Труды ин–та физ. Химии АН СССР, 1957.Вып.V1.С.5.

- Измерения емкости ДЭС на монокристаллах из Ag и Au (G.Valette, A.Hamelin), а также Э.С. Севастьянова и сотр. ИЭЛАН показали сильную анизотропию ПНЗ, что привело к развитию представлений о **влиянии кристаллографической неоднородности на структуру ДЭС.**

Модели ПК-эдектрода

- **Анализ** данных полученных **на отдельных гранях монокристалла позволил** по–новому интерпретировать данные, полученные на ПК электродах (Н.Б.Григорьев, И.А.Багоцкая, Б.Б.Дамаскин, М.Леви, М.А.Воротынцев).

ДЭС на границе ПК электрод/раствор

модель независимых электродов (модель НЭ)

модель единого диффузного слоя (модель ЕДС)

-Показано, что отклонение графика Парсонса-Цобеля от единицы для ПК-электродов связано как с шероховатостью, так и с кристаллографической (энергетической) неоднородностью.

-В общем случае ПНЗ и диф. емкость ПК э-да <u>не являются фундаментальными величинами</u>, т.к. зависят не только от природы металла, но также от случайного выхода отдельных граней монокристалла на поверхность и от их размера.

В 1979 году основные достижения школы А.Н.Фрумкина в области ДЭС были опубликованы в **книге А.Н. Фрумкин «Потенциалы нулевого заряда»,** которая была подготовлена к печати

Б.Б. Дамаскиным и О.А. Петрием

- С 80х годов двойнослойная тематика школы А.Н.Фрумкина развивается в **МГУ**, **ИЭЛАН** и **Тартуском ун-те** по 2-м основным направлениям

Граница твердый-электрод/раствор

Отдельные грани монокристаллов
У.В.Пальм, М.Г. Вяэртныу Э.Й. Луст А.А.Янес и сотр. Тартуского ун-та

Влияние ретикулярной плотности грани на структуру ДЭС, на адсорбцию ионов и органических молекул
Проблема
реконструкция грани

Механически обновляющиеся поверхности твердых металлов и сплавов (Pb-Sn), (Sb–Pb), (Sb–Sn), (Ag-Sn), (Au-Sn), (Au-Ag), (Ag-Cd) (Ag-Bi)
В.А.Сафонов, М.А.Чоба МГУ

Сегрегация компонента сплава на поверхности твердого электрода

Структура ДЭС на обновляющейся поверхности твердых эл-дов в различных растворителях. Показано очень сильное взаимодействие Al с растворителями

Граница жидкий-электрод/раствор

Hg –электрод
Б.Б.Дамаскин, Е.В. Стенина, Л.Н.Свиридова, О.А.Батурина и сотр.

- **Структура ДЭС и обратимая адсорбция ионов и органических молекул**
- **Двумерная конденсация органических соединений**

Жидкие поверхности различных металлов:
Hg, Ga, (In-Ga), (Tl-Ga), (Hg-Ga), (Bi-Ga), (Sn-Ga), (Pb-Ga), (Cd-Ga)
И.А.Багоцкая, В.В. Емец, Б.Б. Дамаскин и сотр.

- **Специфическое взаимодействие металл-растворитель**
- **Обратимая адсорбция органических молекул из водных растворов**
- **Специфическая адсорбция ионов из различных неводных растворов**

Жидкие поверхности различных металлов: Hg, Ga, (In-Ga), (Tl-Ga), (Hg-Ga), (Bi-Ga), (Sn-Ga), (Pb-Ga), (Cd-Ga)

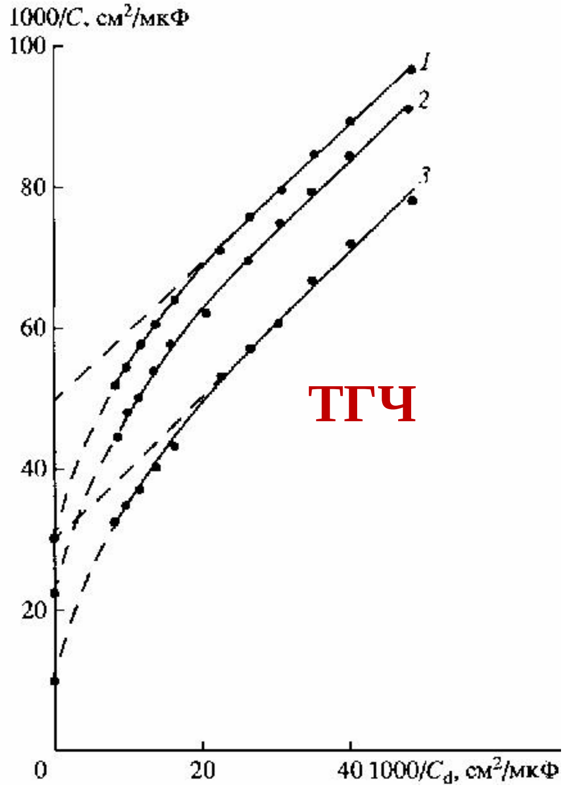
Разработаны критерии выжимания примесного металла в поверхностный слой жидкой галламы. **Показано**, что в сплаве с **Ga** ряд металлов: **In, Tl, Hg, Bi, Sn, Pb и Cd** являются поверхностно-активным компонентом, выжимается в поверхностный слой электрода, и моделирует поверхностные свойства чистых **In, Tl, Hg, Bi, Sn, Pb и Cd**. При обычных условиях галлиевые сплавы находятся в жидком состоянии.

Жидкие электроды являются

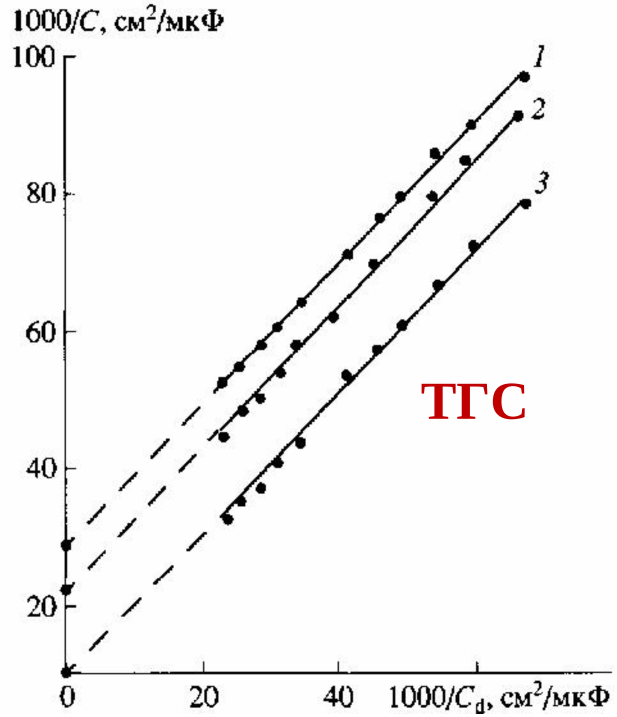
- атомно-гладкими,
- их поверхность эквипотенциальна,
- площадь поверхности определяется с высокой точностью,
- непрерывное обновление поверхности решает проблему накопления примесей из раствора.

Эти преимущества открывают возможность для получения прецизионной информацию о структуре ДЭС не только в водных, но и в неводных средах.

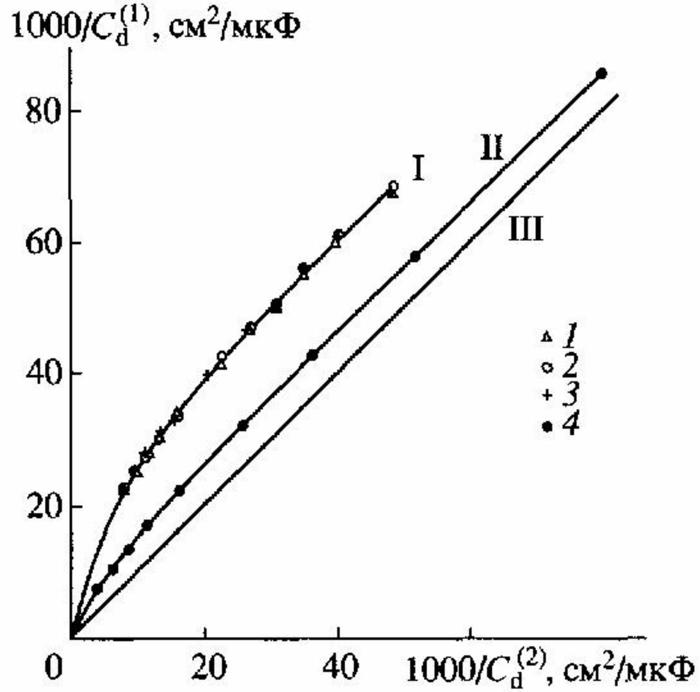
Дальнейшее развитие теории диффузного слоя. Учет неидеальности раствора. Экспериментальная проверка теории Гонзалиса-Санса



Зависимости Парсонса–Цобеля для незаря-женных 1 – Hg-, 2 – Tl–Ga- и 3 – Cd–Ga-электродов в водных растворах $La_2(SO_4)_3$ при 32°C. Емкость диффузного слоя C_d рассчитана по теории ГЧГ.

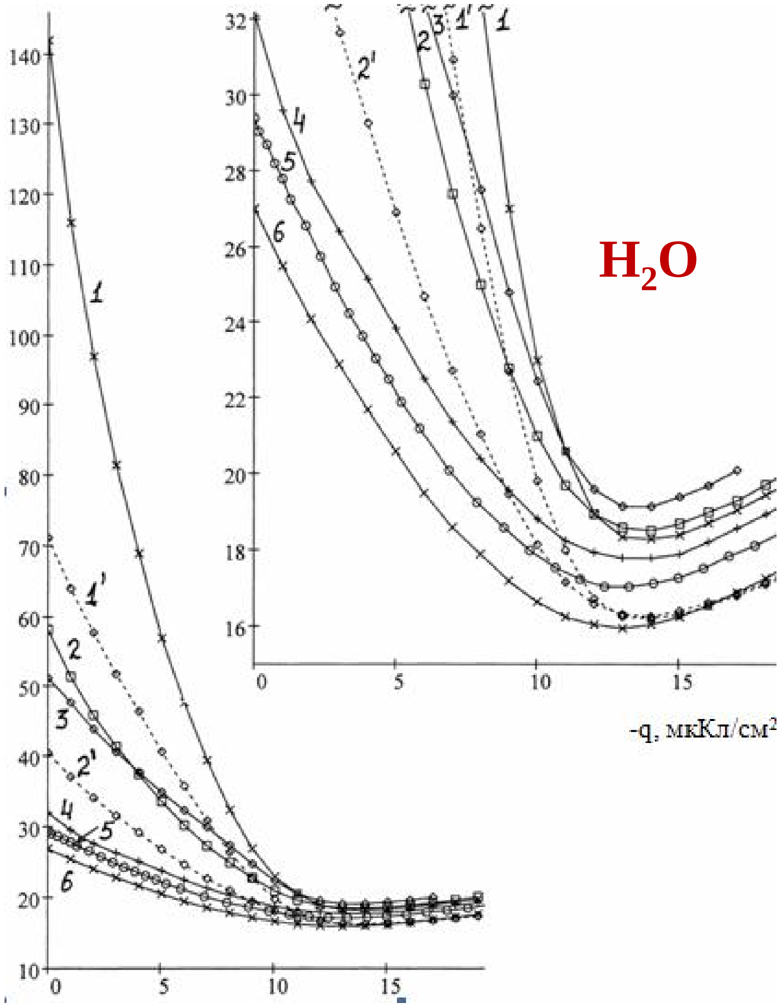


Зависимости Парсонса–Цобеля для незаря-женных 1 – Hg, 2 – Tl–Ga- и 3 – Cd–Ga-электродов в водных растворах $La_2(SO_4)_3$ при 32°C. Емкость диф-фузного слоя C_d рассчитана на теории ГС.1



Зависимости обратной емкости диффузного слоя $1/C_d^1$, рассчитанной по модели ГС, от обратной емкости диффузного слоя $1/C_d^2$, рассчитанной по теории ГЧГ: линия I – для растворов $La_2(SO_4)_3$; линия II –для растворов Na_2SO_4. 1–3 – данные в растворах $La_2(SO_4)_3$ на Hg (1), сплаве Tl–Ga (2) и сплаве Cd–Ga (3), 4 – данные в растворах Na_2SO_4 на Cd–Ga. Линия III –прямая с единичным наклоном.

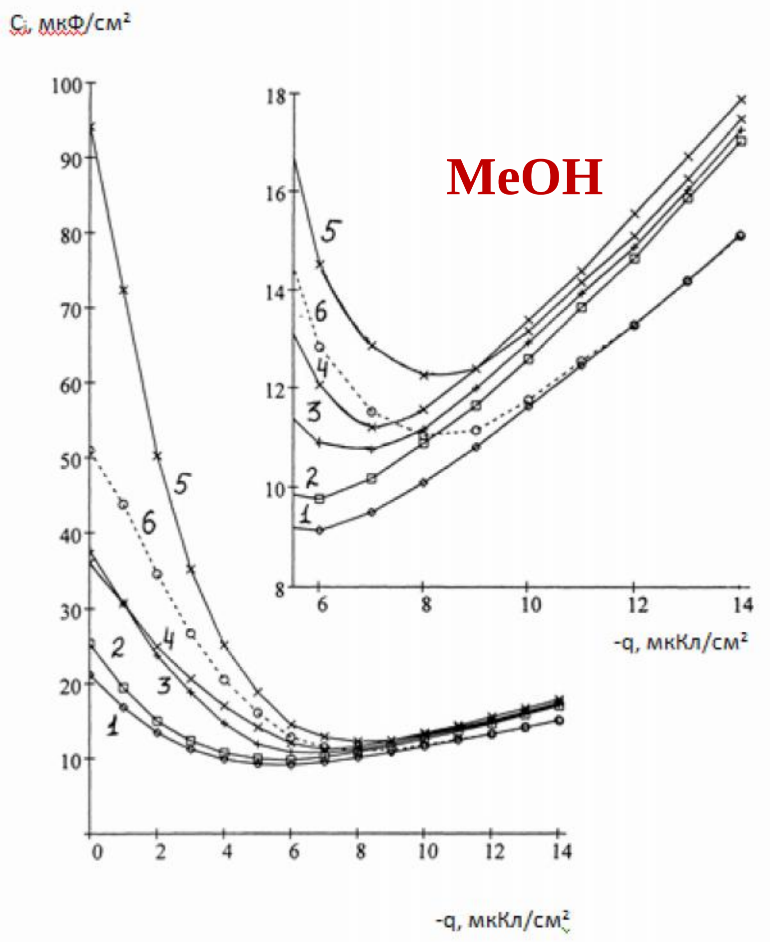
Специфическое взаимодействие металл-растворитель. Роль металла.



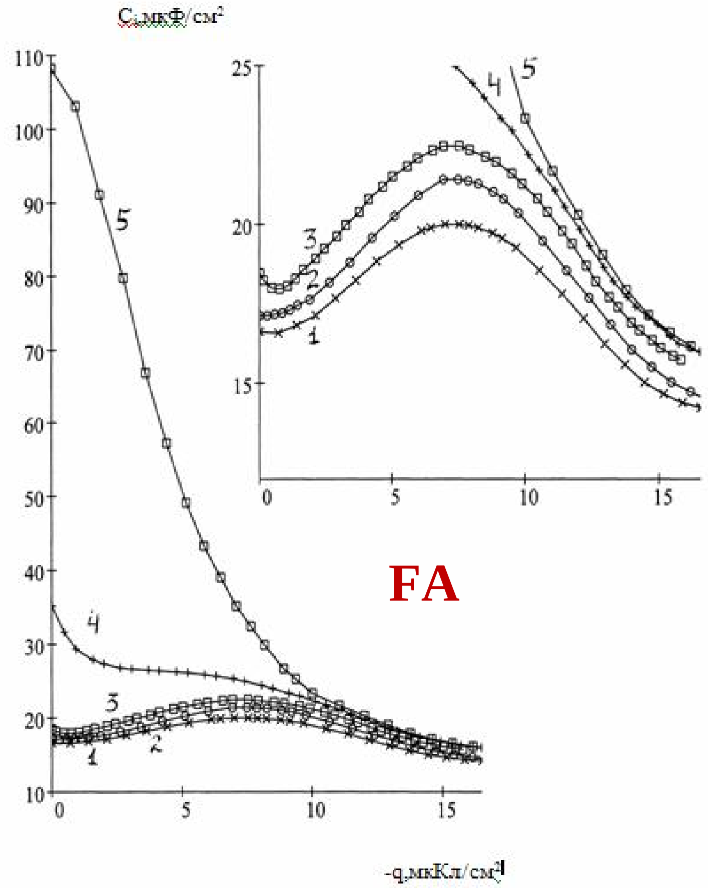
Зависимость емкости *C* от заряда *q* в 0.5 М водном растворе Na_2SO_4 на: 1 – Ga, 2 – In–Ga, 3 – Cd–Ga, 4 – Tl–Ga, 5 – Tl– Ga, 6 –Hg; C^{chem},*q*-кривые на: 1’-Ga, 2’-In– Ga.

- Природа металла влияет на емкость плотного слоя как в близи q=0, так и в области q<<0.
- 2 типа некулоновского взаимодействия: физическое и хемосорбционное
- **Цель работы-** связь параметров плотной части ДЭС со строением в-ва (работа выхода электрона We, донорное число растворителя DN, расстояние ближайшего подхода диполей к ионному остову dm-s)

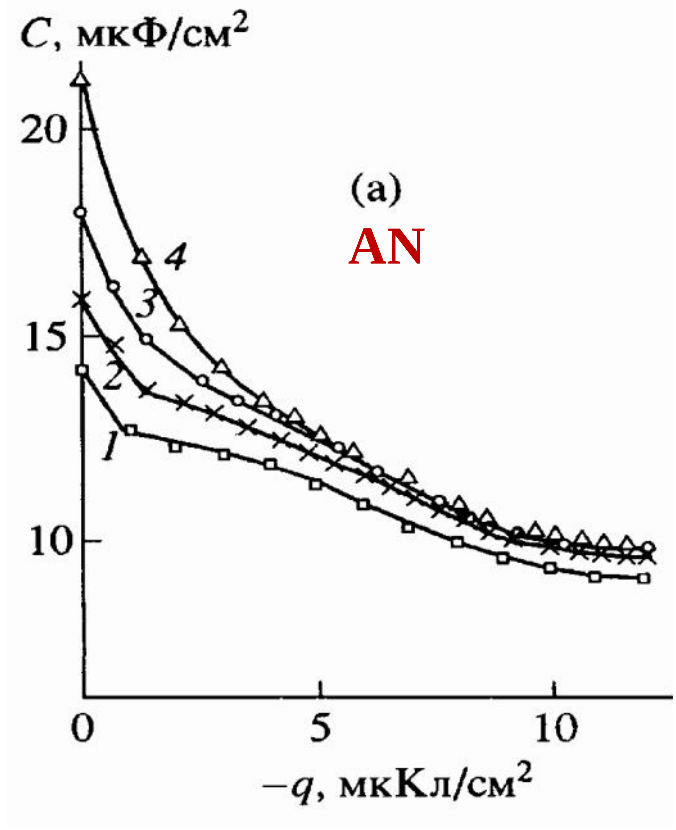
Специфическое взаимодействие металл-растворитель. Роль растворителя.



Зависимость от заряда q емкости плотной части ДЭС C_i в **MeOH** на: 1 – Hg, 2 – Tl–Ga, 3 – In–Ga, 4 – Cd–Ga, 5 – Ga, 6 – C_i^{chem} для Ga.



Зависимость от заряда q емкости плотной части ДЭС C_i в **FA** на электродах из: 1 – Hg, 2 – Pb–Ga, 3 – Tl–Ga, 4–In–Ga, 5–Ga.



Зависимость от заряда q емкости C в 0.1 M $LiClO_4$ в **AN** (a) на Hg (1); Tl–Ga (2); In–Ga (3); Ga (4).

Схема модели взаимодействия диполей растворителя с поверхностью металла

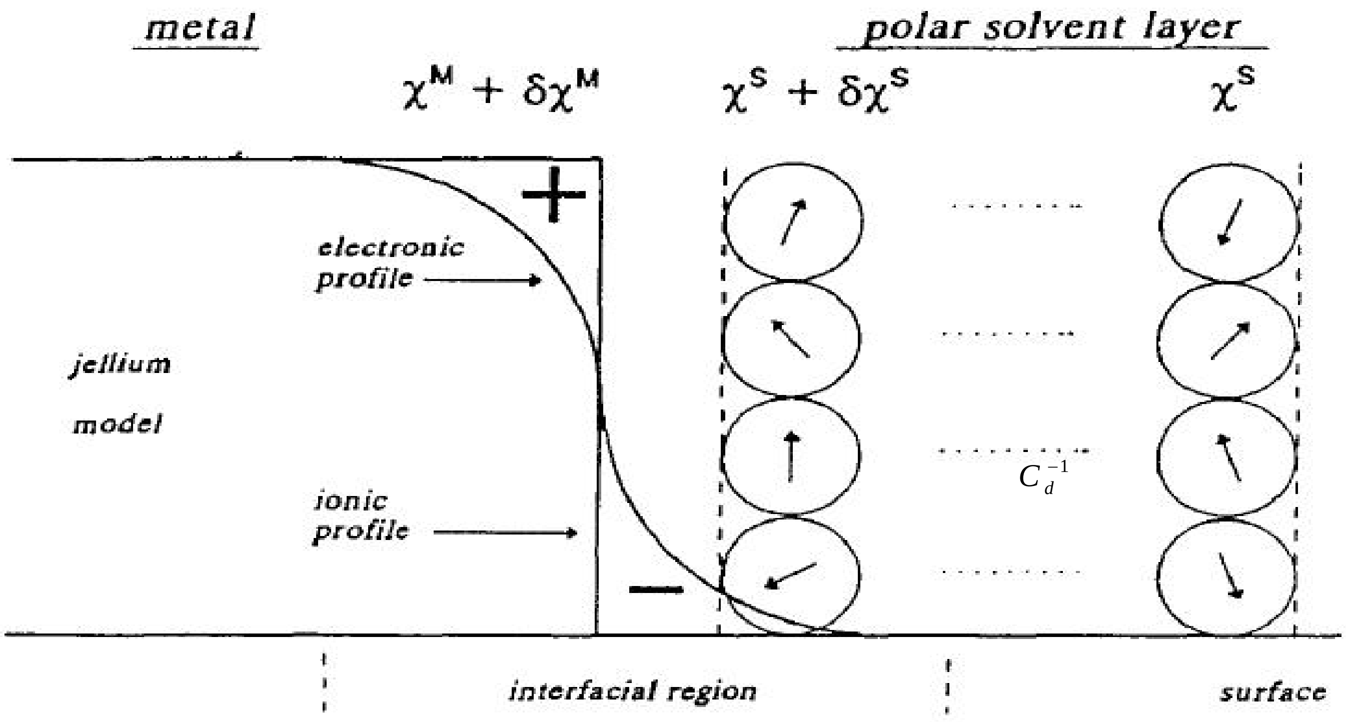


Figure 2. Sketch of an uncharged metal surface (simulated by the jellium model) covered by a macroscopic solvent layer, showing the components of the electric potential drop. $\chi^M + \delta\chi^M$ is the surface potential of the metal modified by the solvent layer; $\chi^S + \delta\chi^S$ is the surface potential of the solvent modified by the contact with the metal; χ^S is the unmodified surface potential of the solvent layer at the external surface.

$C_i^{-1} = C_m^{-1} + C_s^{-1}$

$C_m^{-1} \approx d_{M-S}$

изменение d_{M-S} можно определить из экспериментальных данных

$\Delta_M^{Hg} C_i^{-1} = \Delta_M^{Hg} C_m^{-1} + \Delta_M^{Hg} C_s^{-1}$

в области q << 0 $\quad \Delta_M^{Hg} C_s^{-1} = 0$

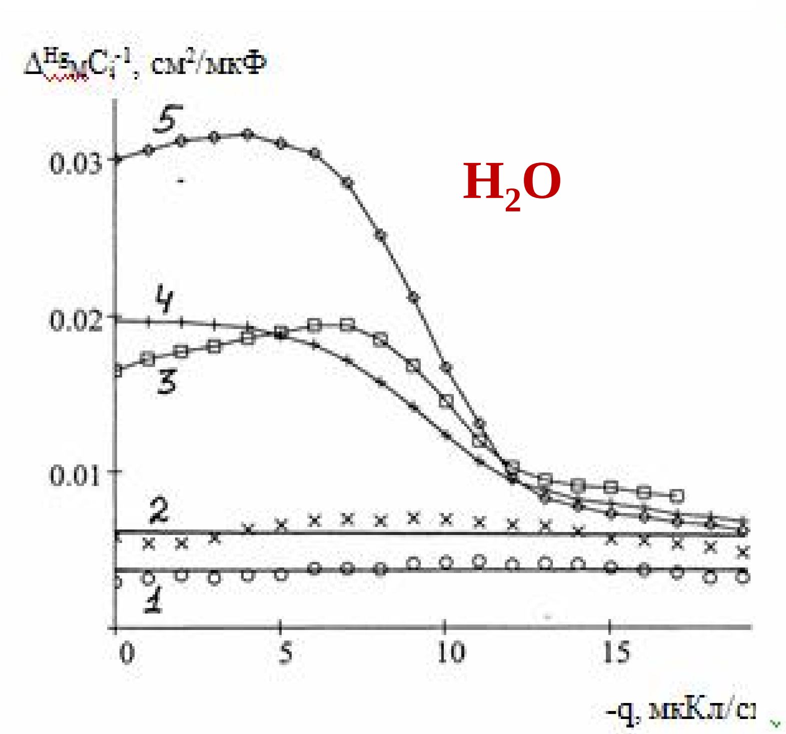
$\Delta_M^{Hg} d_{M-S} \approx \Delta_M^{Hg} C_m^{-1} = (\Delta_M^{Hg} C_i^{-1})_{q<<0}$

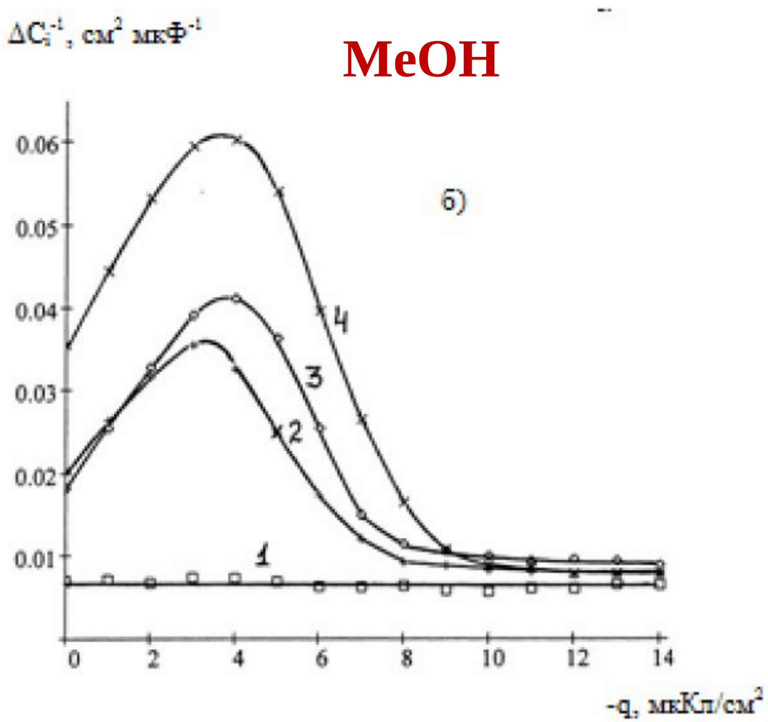
$\Delta_M^{Hg} d_{M-S}$ **не зависит от природы растворителя и увеличивается в ряду**

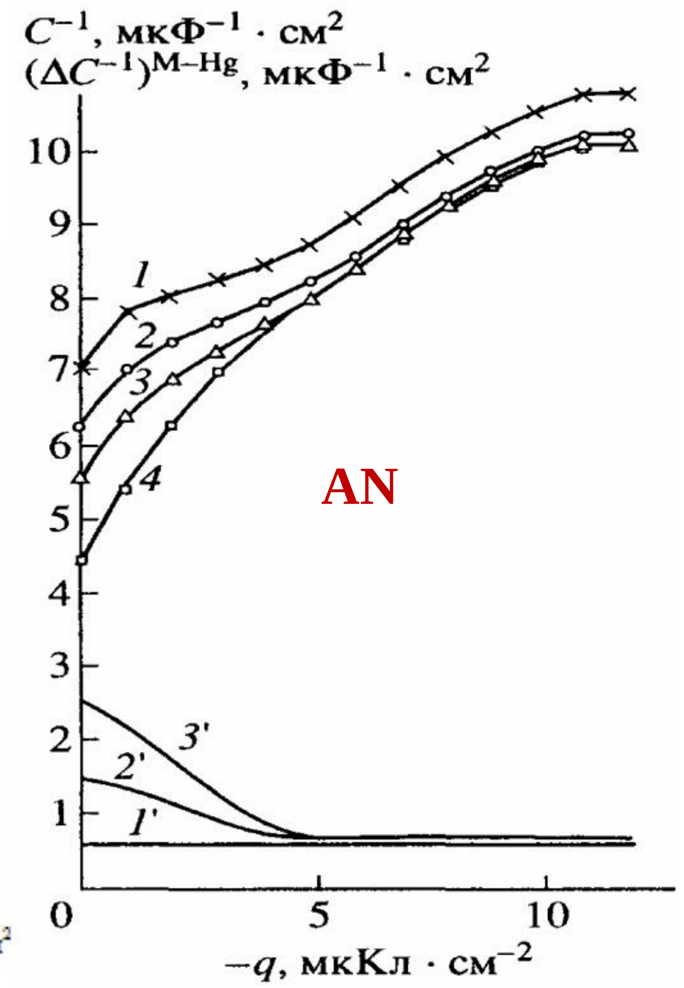
Hg < Tl-Ga≈In-Ga≈Ga<Cd-Ga

Разность обратных емкостей между Hg и металлом

Разность обратных емкостей между Hg и металлом M в 0.1M р-рах пов-неактивного эл-та не зависят от модели диффузного слоя, соответствуют разности обратных емкостей плотного слоя и содержат всю информацию об отклонении структуры ДЭС металлов от структуры ДЭС Hg-электрода.

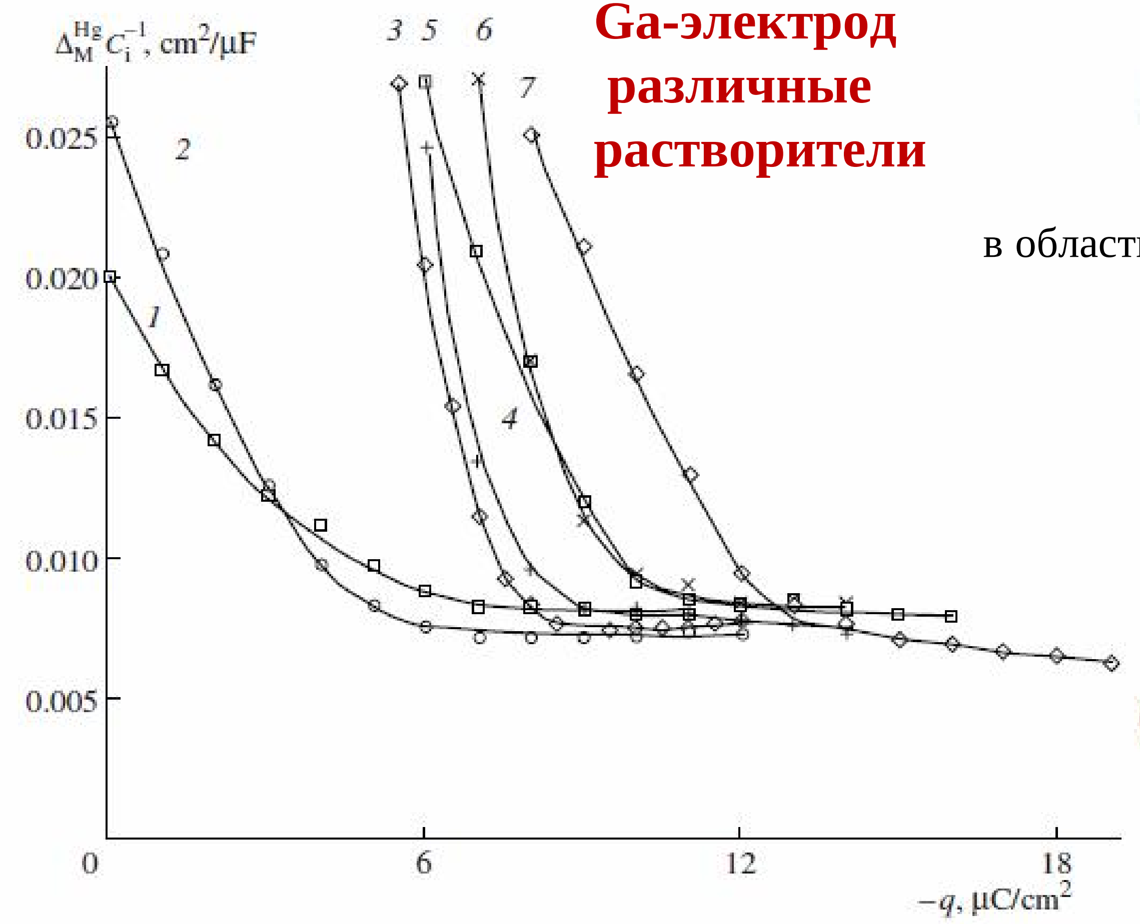






Зависимость величины $\Delta^{Hg}{}_{M}C_i^{-1}$ от заряда электрода на разных металлах в **воде**: 1 – Pb–Ga, 2 – Tl–Ga, 3– Cd– Ga, 4 – In–Ga, 5 – Ga.

Зависимость $(\Delta^{M}_{Hg}C_i^{-1})_q$ от заряда и природы растворителя



Ga-электрод различные растворители

$$\Delta^{Hg}_{M}C_i^{-1} = (\Delta^{Hg}_{M}C_m^{-1} + \Delta^{Hg}_{M}C_s^{-1})_{chem} + (\Delta^{Hg}_{M}C_m^{-1})_{phys}.$$

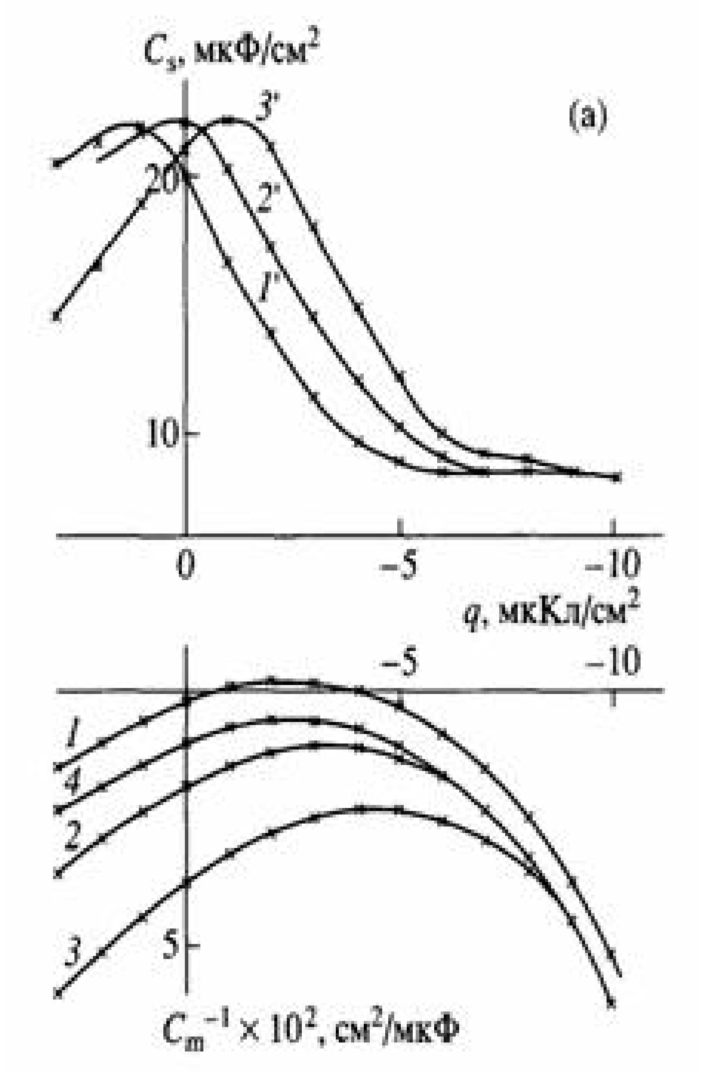
в области q << 0 $(\Delta^{Hg}_{M}C_i^{-1})_{q<<0} = (\Delta^{Hg}_{M}C_m^{-1})_{phys}.$

$(\Delta^{Hg}_{M}C_m^{-1})_{phys}$ – Физический вклад в $\Delta^{Hg}_{M}C_i^{-1}$ зависит от природы металла, но не зависит от природы растворителя и величины заряда

$(\Delta^{Hg}_{M}C_m^{-1} + \Delta^{Hg}_{M}C_s^{-1})_{chem}$ – Хемособционный вклад в $\Delta^{Hg}_{M}C_i^{-1}$ зависит от природы металла, природы растворителя и величины заряда

Различный характер зарядовой зависимости позволяют разделять хемосорбционную и физическую специфику контакта металлов с растворителем в плотной части ДЭС

Модифицированная модель Амокрейна-Бадиали

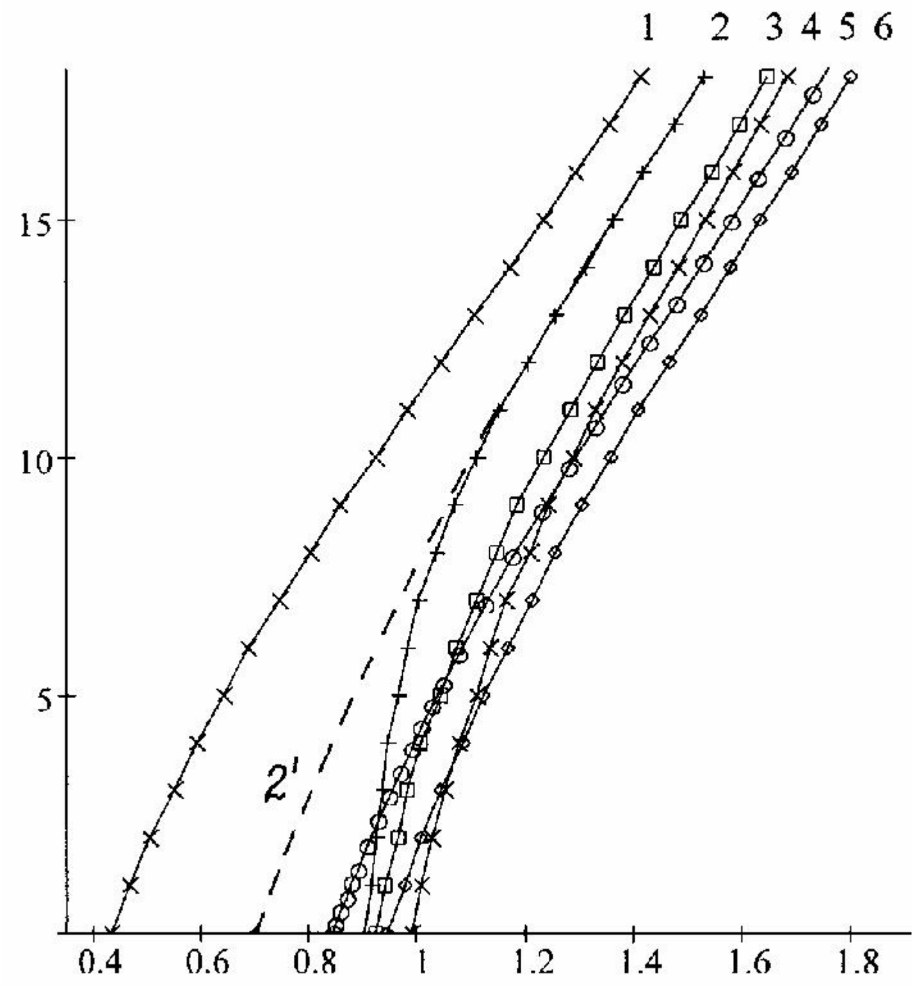


Зависимость от заряда электрода исправленной обратной "металлической" емкости C_m^{-1} и емкости растворителя C_s в MeOH для Hg (1, 1'), Tl–Ga (4, 4'), In–Ga (2, 2') и Ga (3, 3').

При отсутствии хемосорбционного взаимодействия металл-растворитель C_m^{-1},q-зависимости металлов сдвинуты на постоянную величину. Причина разное значение dm-s из-за неодинак. некулоновского взаимодействия M-S

Рост хемосорбционного взаимодействия металл-растворитель по мере снижения отрицательного q приводит к 2 эффектам: 1) сдвигу максимума Cs, q-кривой из-за дополнительной переориентации диполей отрицательным концом к металлу и 2) к загибу C_m^{-1},q-зависимости из-за снижения dm-s

Хемосорбционный скачок потенциала растворителя

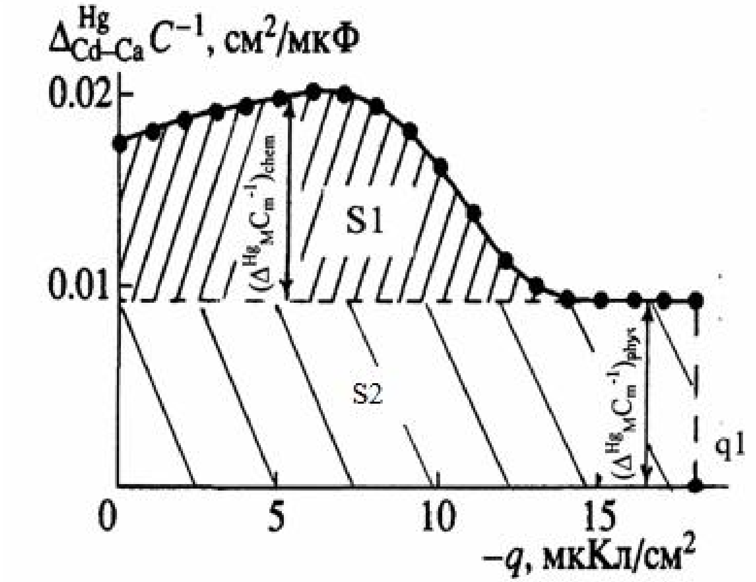


Зависимость емкости *C* от заряда *q* в 0.5 М водном растворе Na_2SO_4 на: 1 – Ga, 2 – In–Ga, 3 – Cd–Ga, 4 – Tl–Ga, 5 – Tl– Ga, 6 –Hg; C^{chem},*q*-кривые на: 1’-Ga, 2’-In– Ga.

Хемосорбционное взаимодействие металл-растворитель оказывает большое влияние на ПНЗ и характер q,E-зависимости

$$(\Delta_M^{Hg} E_{chem})_{q=0} = \Delta_M^{Hg} E_{q=0} - \Delta_M^{Hg} E_{q1} - q_1 (\Delta_M^{Hg} C_m^{-1})_{phys}.$$

$$(\Delta_M^{Hg} E_{chem})_{q=0} = \Delta_M^{Hg} E_{q=0} - (\Delta_M^{Hg} W_e / e_0)_{el}.$$



Зависимость от заряда величины $\Delta^{Hg}{}_M C_i^{-1}$ на Cd–Ga в водном растворе поверхностно-неактивного электролита.

Характеристики ДЭС в растворах поверхностно-неактивного электролита на Ga-, In-Ga-, Cd-Ga-, Tl-Ga-, Bi-Ga-, Sn-Ga- и Pb-Ga -электродах относительно Hg-электрода в различных растворителях

Металл	Растворитель	$\Delta_M^{Hg} E_{q=0}$, В	$(\Delta_M^{Hg} C_m^{-1})_{phys}$, см²/мкФ	$(\Delta_M^{Hg} W_e/e_0)_{el}$, В	$(\Delta_M^{Hg} E_{chem})_{q=0}$, В
Ga	AN	0.3	0.007	0.23	0.05
	PC	0.3	0.008	0.24	0.06
	H_2O	0.5	0.007	0.24	0.26
	FA	0.56	0.007	0.25	0.31
	MeOH	0.56	0.008	0.25	0.31
	EtOH	0.57	0.008	0.25	0.32
	N–MF	0.59	0.006	0.24	0.35
	DMF	0.64	–	–	0.40
	DMSO	0.72	–	–	0.47
	HMPTA	0.90	–	–	0.66
	EDA	1.04	–	–	0.8
In–Ga	AN	0.42	0.007	0.39	0.03
	PC	0.43	0.008	0.40	0.03
	H_2O	0.48	0.0075	0.39	0.09
	FA	0.49	0.0075	0.39	0.10
	MeOH	0.53	0.008	0.39	0.14
	EtOH	0.54	0.008	0.39	0.15
	N–MF	0.55	0.006	0.39	0.16
	DMF	0.59	–	–	0.20
	DMSO	0.63	–	–	0.24
	HMPTA	0.80	–	–	0.41
	EDA	0.98	–	–	0.58

Металл	Растворитель	$\Delta_M^{Hg} E_{q=0}$, В	$(\Delta_M^{Hg} C_m^{-1})_{phys}$, см²/мкФ	$(\Delta_M^{Hg} W_e/e_0)_{el}$, В	$(\Delta_M^{Hg} E_{chem})_{q=0}$, В
Tl-Ga	AN	0.52	0.006	0.52	0
	PC	0.53	0.0063	0.53	0
	H_2O	0.52	0.006	0.52	0
	FA	0.53	0.06	0.53	0
	MeOH	0.53	0.007	0.53	0
	EtOH	0.53	0.0063	0.52	0
	N–MF	0.56	0.0053	0.53	0.03
	DMF	0.58	–	–	0.05
	DMSO	0.59	–	–	0.07
	HMPTA	0.7	–	–	0.17
Cd-Ga	AN	0.51	0.09	0.48	0.3
	PC	0.51	0.0083	0.47	0.04
	GBL	0.55	0.09	0.47	0.08
	H_2O	0.56	0.009	0.45	0.11
	MeOH	0.65	0.009	0.47	0.18
	DMF	0.67	–	–	0.20
	DMSO	0.70	–	–	0.23
	HMPTA	0.92	–	–	0.46
	EDA	1.06	–	–	0.60
Bi-Ga	AN	0.183	0.002	0.18	0
	H_2O	-	0.0023	0.19	0
Sn-Ga	AN	0.17	0.004	0.17	0
	H_2O	-	0.0045	0.17	0.03
Pb-Ga	PC	0.42	0.003	0.42	0
	H_2O	0.42	0.0035	0.42	0
	FA	0.42	0.003	0.42	0

Соотношение между потенциалом нулевого заряда и работой выхода электрона для sp-металлов

Единая зависимость $E_{q=0}$ от We/e_0 *отсутствует*

$E_{q=0} = We/e_0 + (E_{Chem})_{q=0} + const$, $E_{Chem} = f(We, DN, d)$

Для металлов с близким dm-s

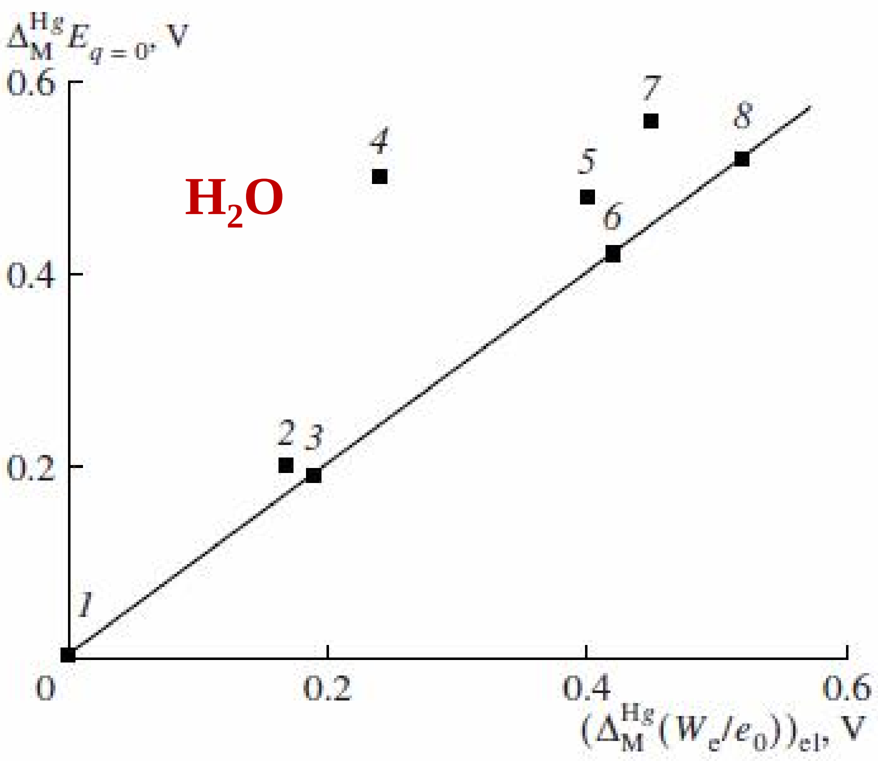


Fig. 4. Dependence of $\Delta_M^{Hg} E_{q=0}$ on $((\Delta_M^{Hg} W_e/e_0)_{el}$ in aqueous solutions of surface-inactive electrolyte at different electrodes: (*1*) Hg, (*2*) Sn, (*3*) Bi, (*4*) Ga, (*5*) In–Ga, (*6*) Pb–Ga, (*7*) Cd–Ga, (*8*) Tl–Ga.

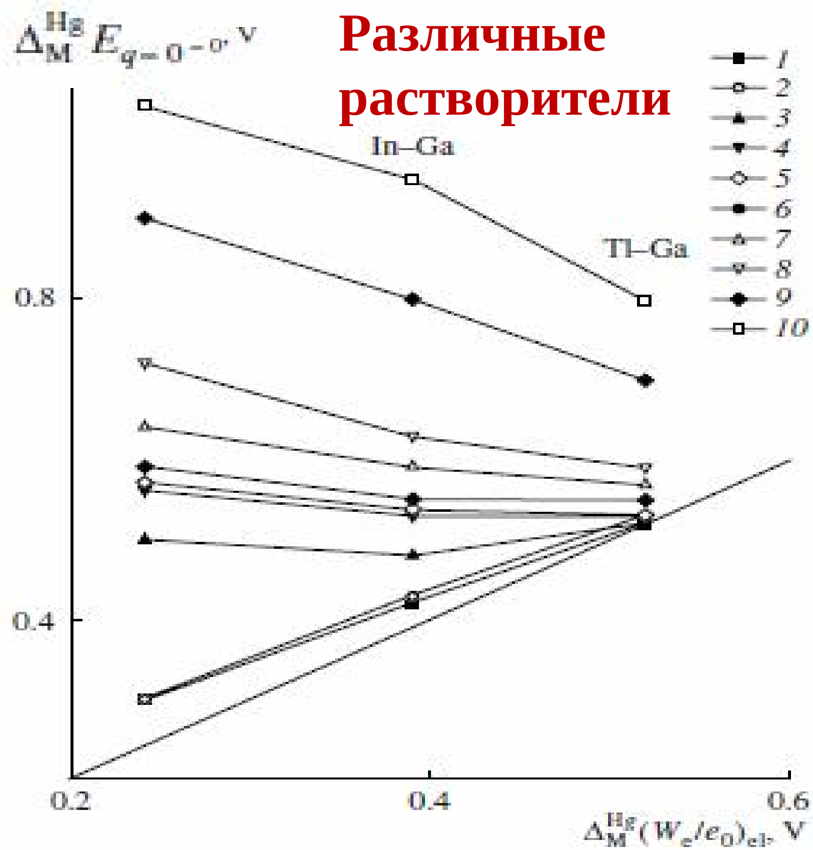
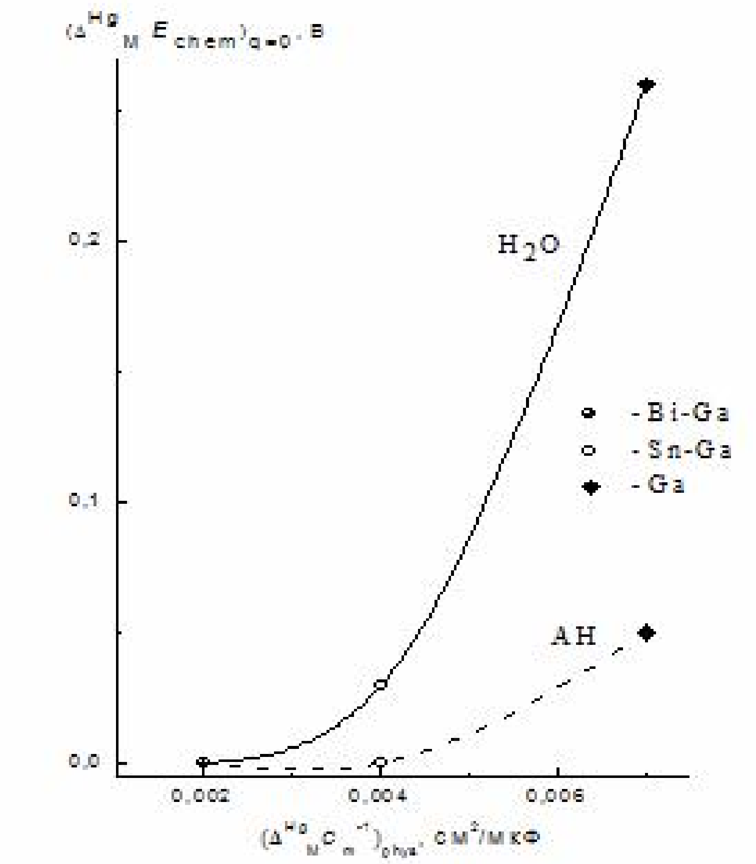


Fig. 7. Relations between $\Delta_M^{Hg} E_{q=0}$ and electrochemical work function $(\Delta_M^{Hg} W_e/e_0)_{el}$ for Ga-, In–Ga-, and Tl–Ga-electrodes in different solvents: (*1*) AN, (*2*) PC, (*3*) H_2O, (*4*) MeOH, (*5*) EtOH, (*6*), N-MF, (*7*) DMF, (*8*) DMSO; (*9*) HMPA, (*10*) EDA.

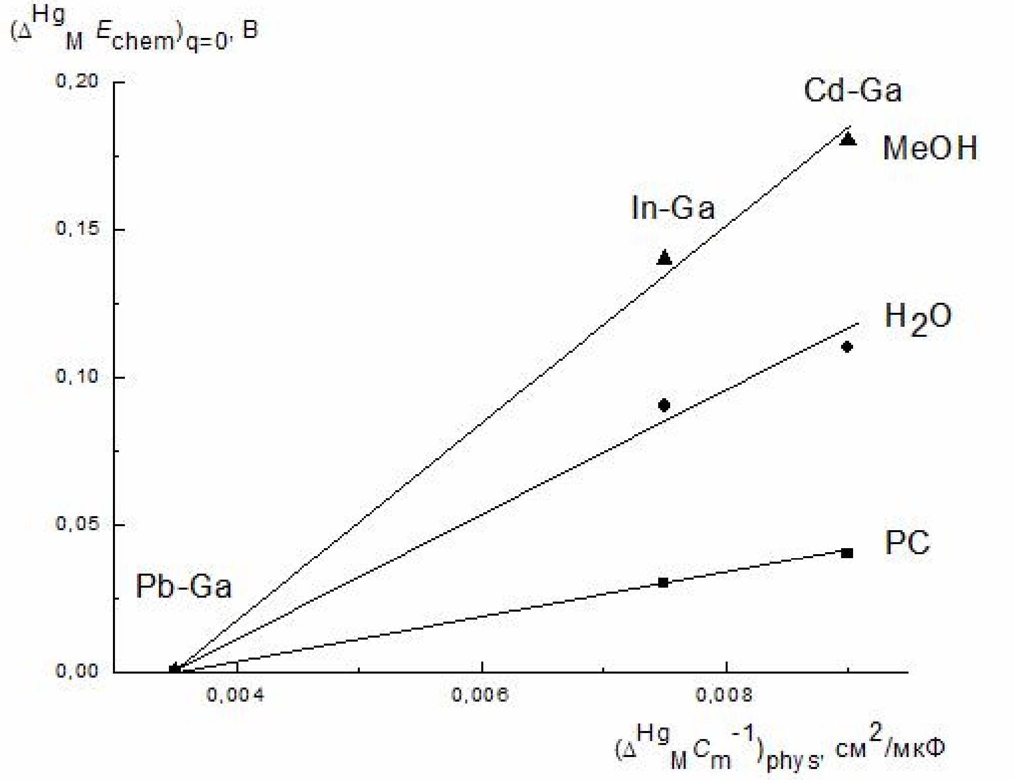
Степень отклонения от Hg –электрода и наклон кривых зависит от природы растворителя

Хемосорбционный скачок потенциала и расстояние ближайшего подхода диполей к поверхности металла

Для металлов с близким W_e/e_0



Зависимости хемосорбционного скачка потенциала растворителя от величины : $(\Delta^{Hg}_{M} C_{m}^{-1})_{phys}$ на Bi–Ga, Sn–Ga и Ga- электродах в растворе поверхностно-неактивного электролита: в AN и H_2O.



Зависимости хемосорбционного скачка потенциала растворителя от величины : $(\Delta^{Hg}_{M} C_{m}^{-1})_{phys}$ на Pb–Ga-, In–Ga- и Cd–Ga- электродах: в MeOH, H_2O и PC.

Для металлов с близкими значениями W_e/e_0 хемосорбционное взаимодействие металл-растворитель растет по мере снижения dm-s, наклон зависимости растет с DN растворителя

Хемосорбционный скачок потенциала и работа выхода электрона из металла

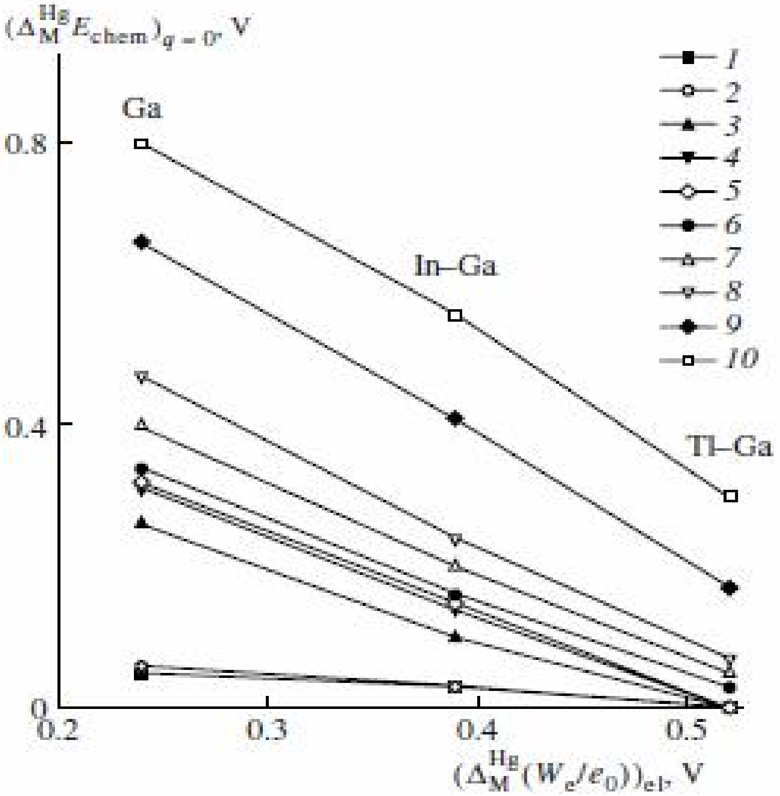


Fig. 6. Relations between the solvent's chemisorption potential drop $(\Delta_M^{Hg} E_{chem})_{q=0}$ and electrochemical work function $(\Delta_M^{Hg} W_e/e_0)_{el}$ for Ga-, In–Ga-, and Tl–Ga-electrodes in different solvents: (*1*) AN, (*2*) PC, (*3*) H_2O, (*4*) MeOH, (*5*) EtOH, (*6*), N-MF, (*7*) DMF, (*8*) DMSO; (*9*) HMPA, (*10*) EDA.

Для металлов с близким значением dm-s хемосорбционный скачок потенциала растворителя растет в ряду (Tl-Ga) < (In-Ga) < Ga с ростом работы выхода электрона из металла (т.е. с ростом акцепторной способности металла)

Зависимость хемосорбционного скачка потенциала от донорного числа растворителя

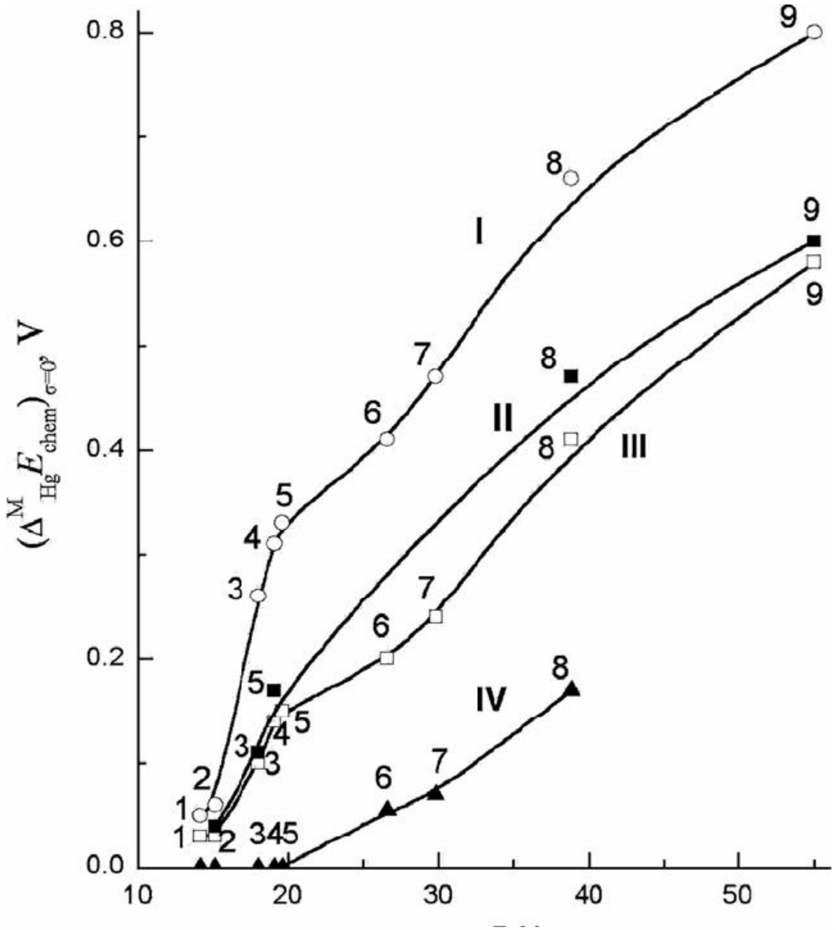


Fig. 16. The dependence of chemisorption potential drop $(\Delta_{M}^{Hg}E_{chem})_{\sigma=0}$ on solvent donor numbers DN for Ga (I), Cd–Ga (II), In–Ga (III) and Tl–Ga (IV). The figures specify the following solvents: (1) AN, (2) PC, (3) water, (4) MeOH, (5) EtOH, (6) DMF, (7) DMSO, (8) HMPTA, (9) EDA.

Для всех металлов хемосорбционный скачок потенциала растворителя растет по мере увеличения донорного числа растворителя

Связь хемосорбционного взаимодействия металл-растворитель со строением вещества

Хемосорбционное взаимодействие металл-растворитель

Увеличивается с ростом донорного числа растворителя

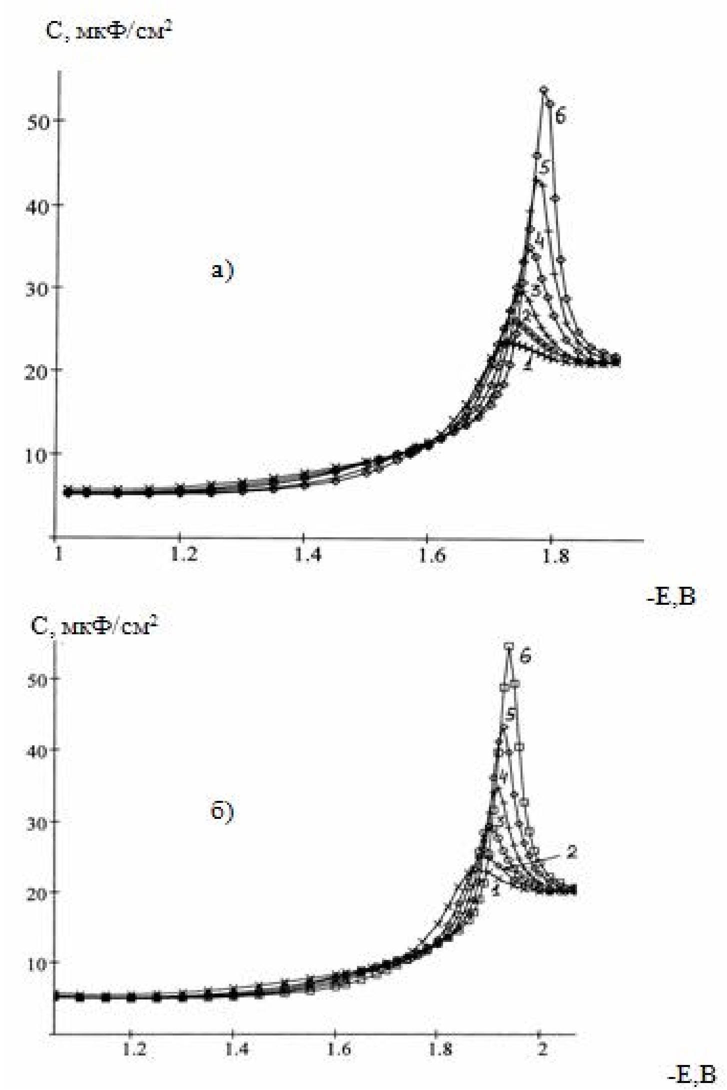
Для металлов с близким значением dm-s увеличивается в ряду (Tl-Ga) < (In-Ga) < Ga с ростом работы выхода электрона из металла (т.е. с ростом акцепторной способности металла)

Растет по мере уменьшения dm-s за счет более эффективного перекрывания акцепторных уровней металла и донорных уровней молекул растворителя

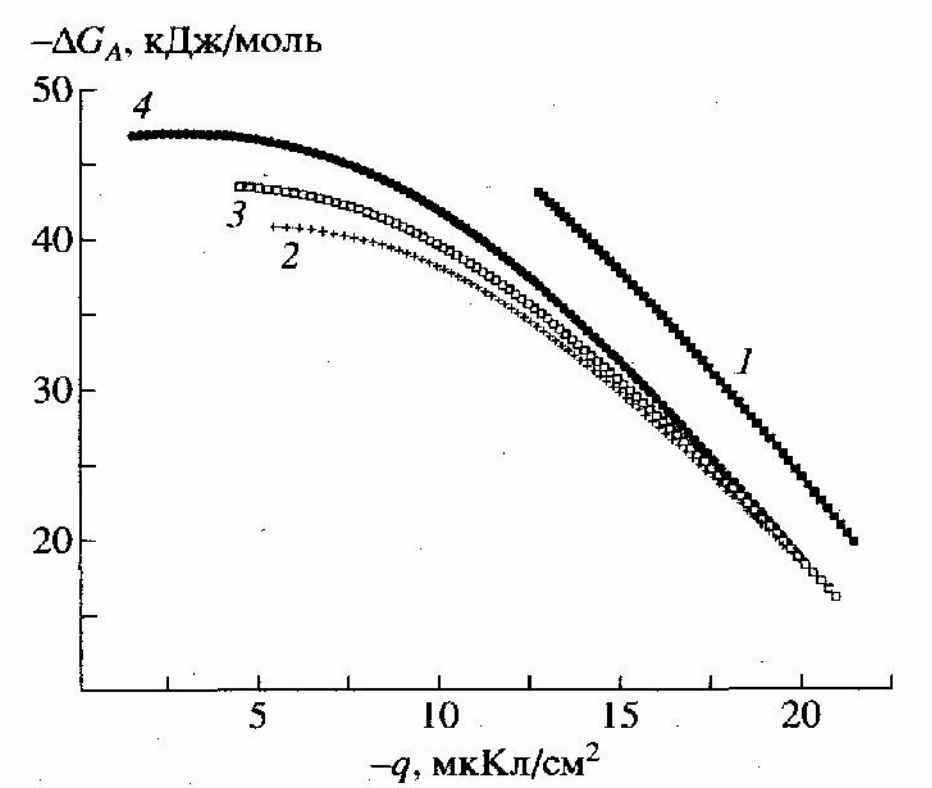
Таким образом, хемосорбционное взаимодействие металл-расторитель имеет донорно-акцепторную природу, где хемосорбированные молекулы растворителя в плотной части ДЭС являются донорами электронной пары по отношению к металлу.

Влияние природы металла на обратимую адсорбцию органических веществ

Переход от Hg к металлам с меньшим dms, сопровождается ростом энергии взаимодействия металл-растворитель в плотном слое, как вблизи q=0, так и в области q<<0, что снижает адсорбцию органических веществ

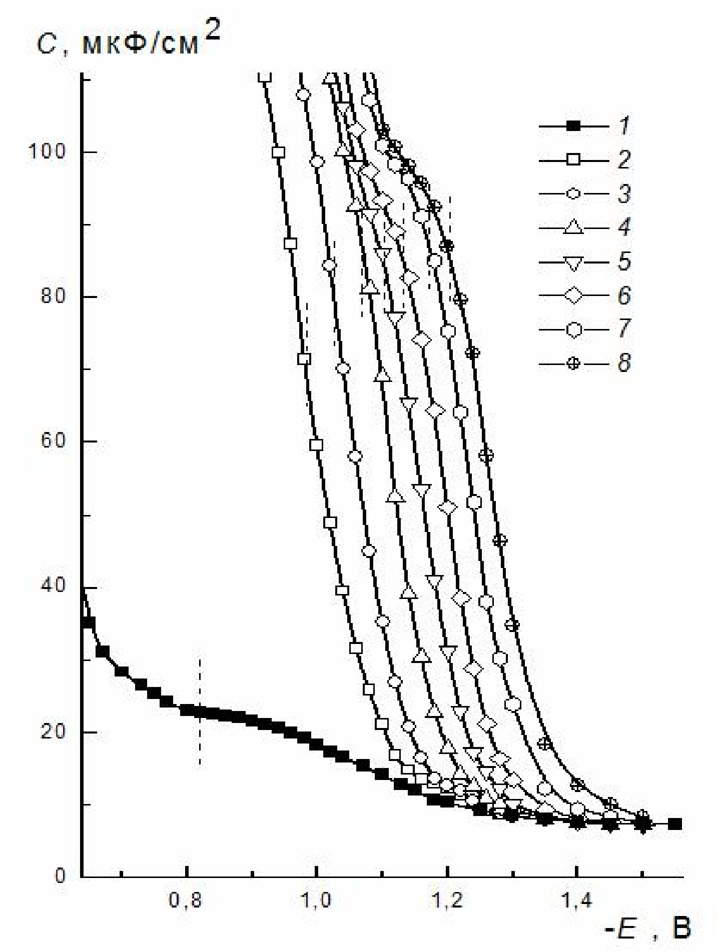


Кривые дифф. емкости в 0,05М водном растворе Na_2SO_4 с добавками ТБА различной концентрации, М: 1–1.77 10^{-4}; 2– 2.5 10^{-4}; 3–3.5 10^{-4}; 4–5 10^{-4}; 5–7.08 10^{-4}; 6– 10^{-3}, на In-Ga (а) и Tl–Ga (б).



Зависимость энергии адсорбции катионов ТБА от заряда электрода в 0.05 М Na_2SO_4 на: 1 – Hg, 2 – Ga, 3 – In–Ga и 4 – Tl–Ga.

Специфическая адсорбция ионов на жидких электродах



Кривые дифференциальной емкости для системы (Cd-Ga) /[ДМФ + 0.1*m* MLiCl + 0.1(1-*m*) M $LiBF_4$] при следующих значениях *m*: *1*– 0; *2* – 0.01; *3* – 0.02; *4* – 0.05; *5* – 0.1; *6* – 0.2; *7* – 0.5; *8* – 1. Вертикальные пунктирные линии соответствуют E_j.

-Ранее для описания адсорбции ионов использовали **вириальную изотерму** и **изотерму квадратного корня**.

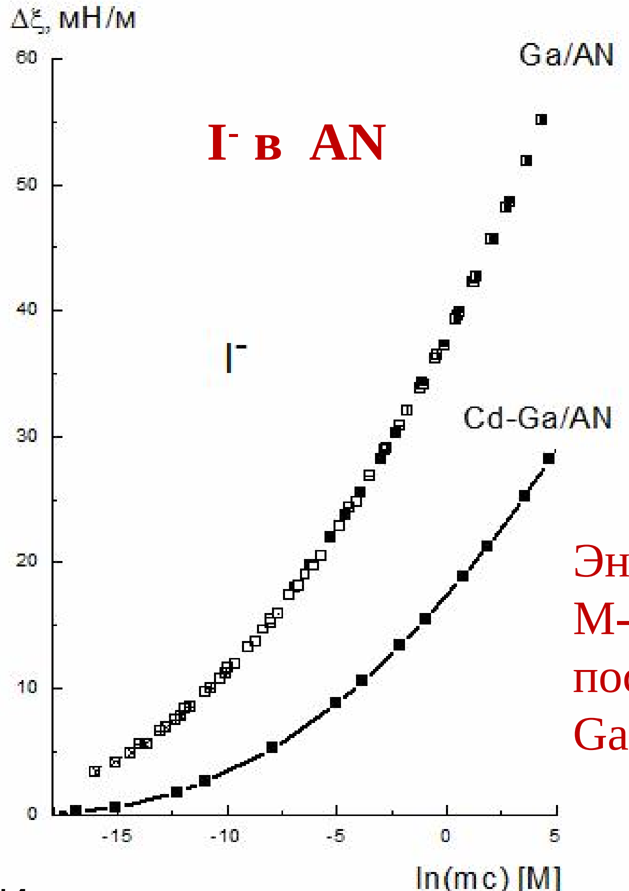
-В последнее время мы начали использовать **изотерму Фрумкина**, которая лучше других описывает адсорбцию на границе металл/раствор

$$\ln\beta + \ln(mc) = -2a\theta$$

Здесь β – константа адсорбционного равновесия, характеризующая свободную энергию адсорбции $\Delta G = RT\ln\beta$;
a- аттракционная постоянная

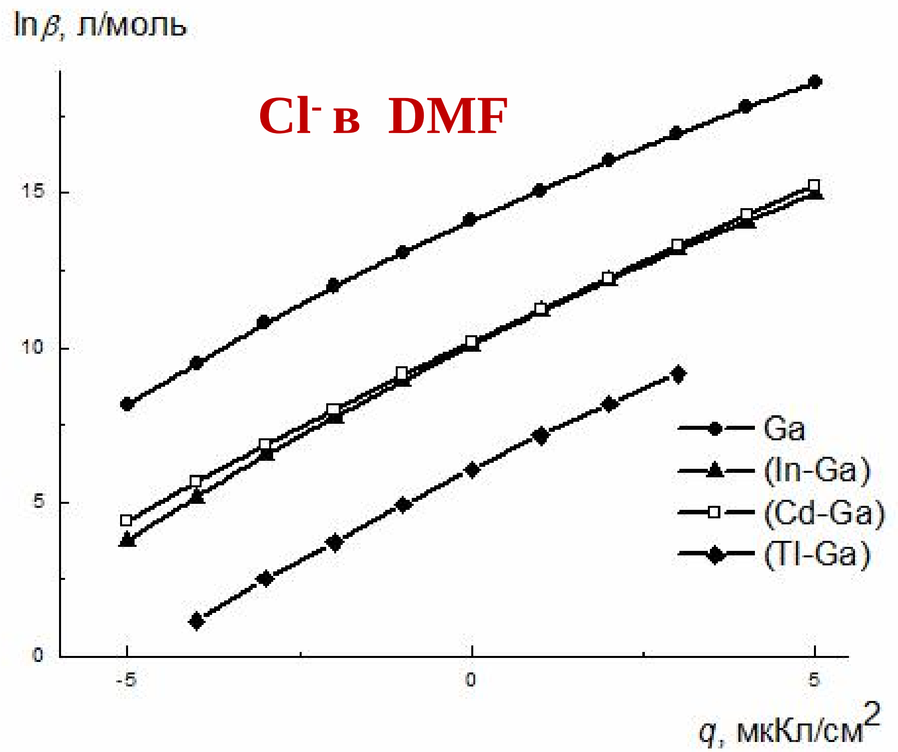
-Показано, что параметры адсорбции анионов сильно зависят от природы металла и природы растворителя

Зависимость энергии адсорбции от природы металла и растворителя



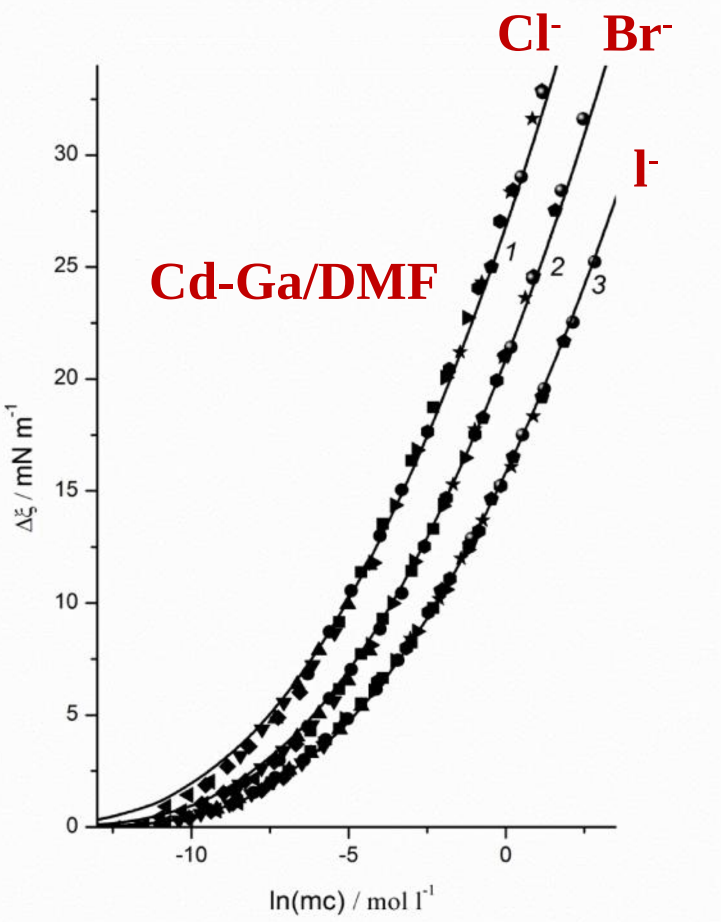
Изотермы двумерного давления иодид иона для границ раздела Ga/AN и Cd-Ga/AN, сдвинутые на величину Δln(*mc*), обеспечивающую их совпадение, в интервале значений *m* от 0.01 до 1

Энергия взаимодействия М-ион как и М-S растет в последовательности (Tl-Ga)< (In-Ga) =(Cd-Ga) <Ga



Зависимость ln*β* от *q*: для систем
Ga/[ДМФ + 0.1*m* MLiCl + 0.1(1-*m*) M $LiClO_4$],
(Cd-Ga)/[ДМФ + 0.1*m* MLiCl + 0.1(1-*m*) M $LiBF_4$],
(In-Ga)/[ДМФ + 0.1*m* MLiCl + 0.1(1-*m*) M $LiClO_4$],
(Tl-Ga)/[ДМФ + 0.1*m* MLiCl + 0.1(1-*m*) M $LiClO_4$]

Обращение ряда поверхностной активности галогенид ионов



Изотермы двумерного давления 1- Cl^-, 2- Br^-, 3- I^- для границ раздела Cd-Ga/DMF, сдвинутые на величину $\Delta\ln(mc)$, обеспечивающую их совпадение, в интервале значений m от 0.01 до

Из данных по адсорбции инов на различных Ме в различных растворителях следует, что

-энергии взаимодействия M-S и M-анион скоррелированы. Чем больше $\Delta G_{M\text{-}S}$ тем больше $\Delta G_{M\text{-}Анион}$.

-на Ga, (In-Ga) и (Cd-Ga) значения $\Delta G_{M\text{-}S}$ сильно зависят от природы растворителя, а значения $\Delta G_{M\text{-}Анион}$ от природы аниона и растут в последовательности $I^- < Br^- < Cl^-$.

-на этих Ме различия в энергиях $\Delta G_{M\text{-}Анион}$ настолько велики, что в ряде растворителей превышают разность соответствующих энергий сольватации, что проявляется в виде обращения ряда поверхностной активности $I^- < Br^- < Cl^-$

-для металлов со слабым взаимодействием M-S (Hg, Bi) значения $\Delta G_{M\text{-}Анион}$ слабо зависят от природы аниона, поэтому во всех растворителях поверхностная активность анионов определяется рядом энергий сольватации и растет в последовательности $Cl^- < Br^- < I^-$

Публикации 2018-2019

- *V.V. Emets, A.A. Mel'nikov* Electric double layer on a renewable liquid (Cd-Ga) electrode in dimethyl sulfoxide solutions //J. Electroanalyt. Chem. 842 (2019) p.8-15. ИФХЭ РАН.
- *Safonov V.A.*, *Choba M.A.*, *Dolov M.S* Specific features of the interaction of the surface of mechanically renewable aluminum electrode with molecules of aprotic solvents //J. Electroanalyt. Chem. (2019). МГУ.
- *Stenina E.V.*, *Sviridova L.N.* Adsorption phenomena in systems containing complexes of cucurbit[7]uril with organic compounds //J. Electroanalyt. Chem. (2018). МГУ.

- **Дело Фрумкина, живет и развивается.**

Благодарю за внимание !