

Строение заряженных межфазных границ. Понятия, термодинамика, феноменология, методы исследования

Явления на межфазных границах:

- Адсорбция (положительная, отрицательная)
- Пространственное разделение заряда

Общий термодинамический подход

Методы исследования адсорбции

- электрокапиллярные кривые
- измерение дифференциальной емкости
- измерение заряда

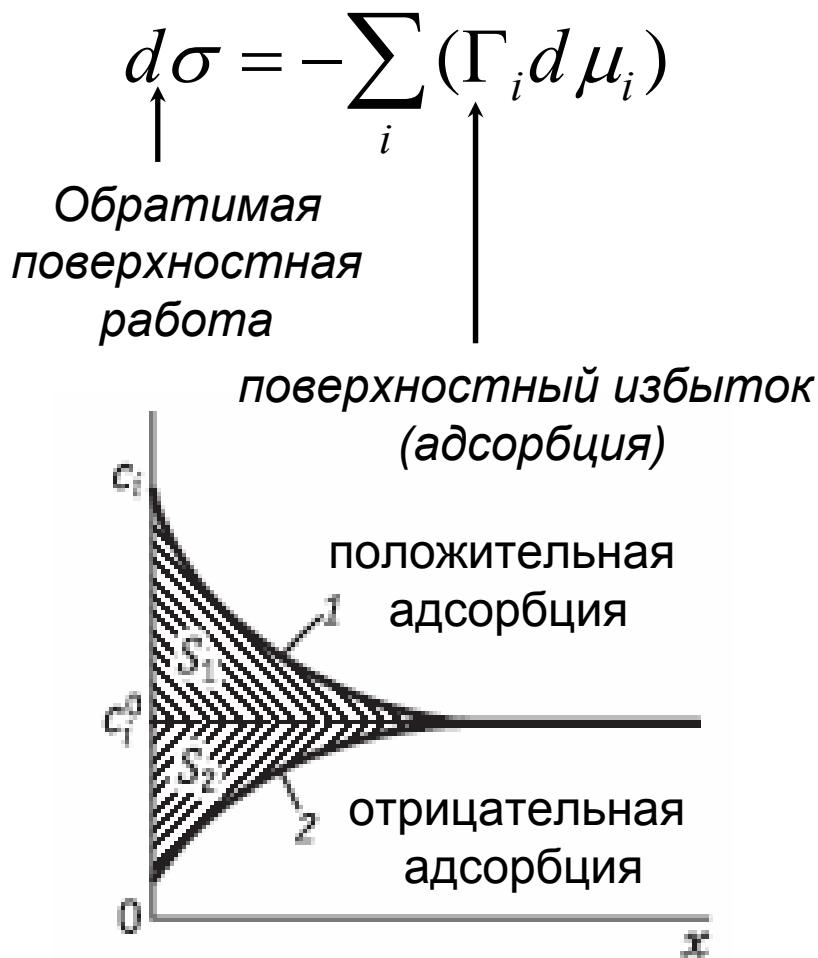
Изотермы адсорбции

In situ методы исследования

7.1 – 7.4

Адсорбция; пространственное разделение заряда; методы исследования заряженных границ

Уравнение Гиббса



А.Н.Фрумкин, 1927:

потенциал нулевого заряда ($q = 0$)

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

Емкость двойного электрического слоя

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

Пограничное натяжение

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

Электрокапиллярные явления

Уравнение Липпмана

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

Эксперимент

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

Капиллярный электрометр

$$\begin{array}{c} \sigma, E; \sigma, a_i \\ C, E; C, a_i \end{array} \quad \begin{array}{c} \longrightarrow \\ \uparrow \end{array} \quad \begin{array}{c} q, E; q, a_i \\ \Gamma_i, E; \Gamma_i, a_i \end{array}$$

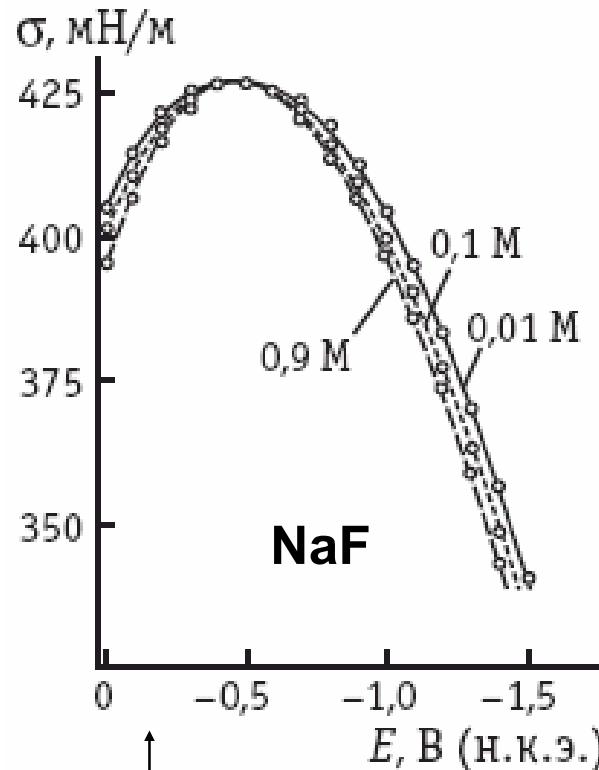
Импеданс

Вольтамперометрия

$$\begin{aligned} \frac{dU}{dt} &= R \frac{dI}{dt} + \frac{I}{C}; \\ \frac{dE}{dt} &= \frac{dU}{dt} - R \frac{dI}{dt} = v = \text{const} \end{aligned}$$

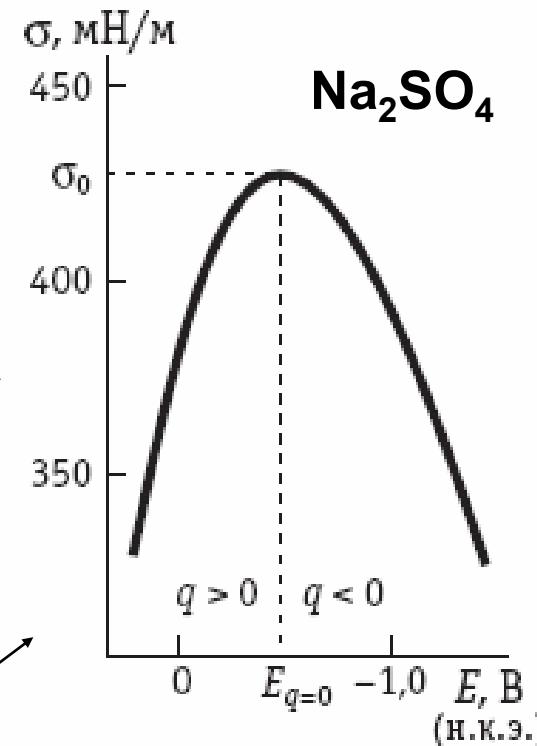
Электрокапиллярные кривые

7.3

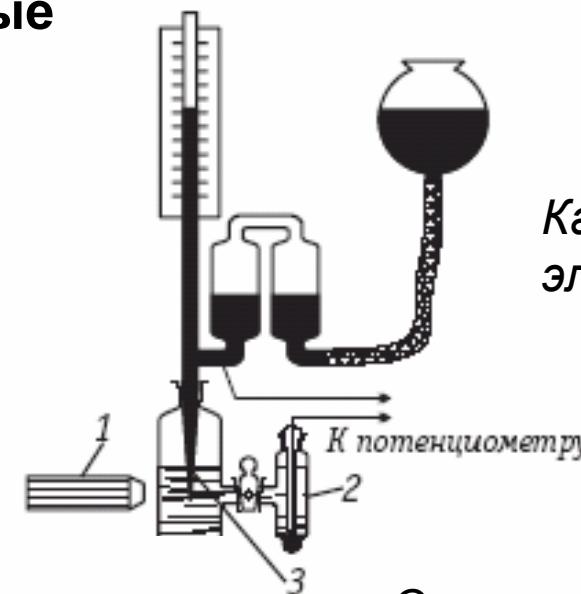


Снижение σ с ростом концентрации раствора (при постоянном E)

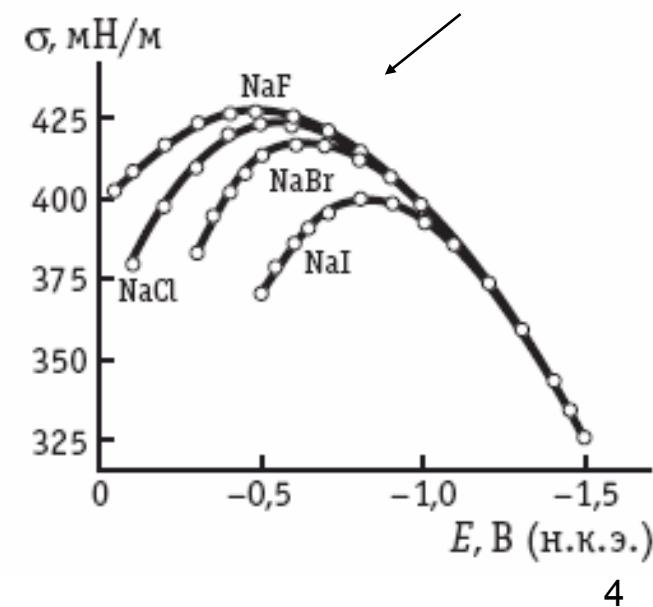
Асимметрия σ, E -кривых в несимметричном электролите



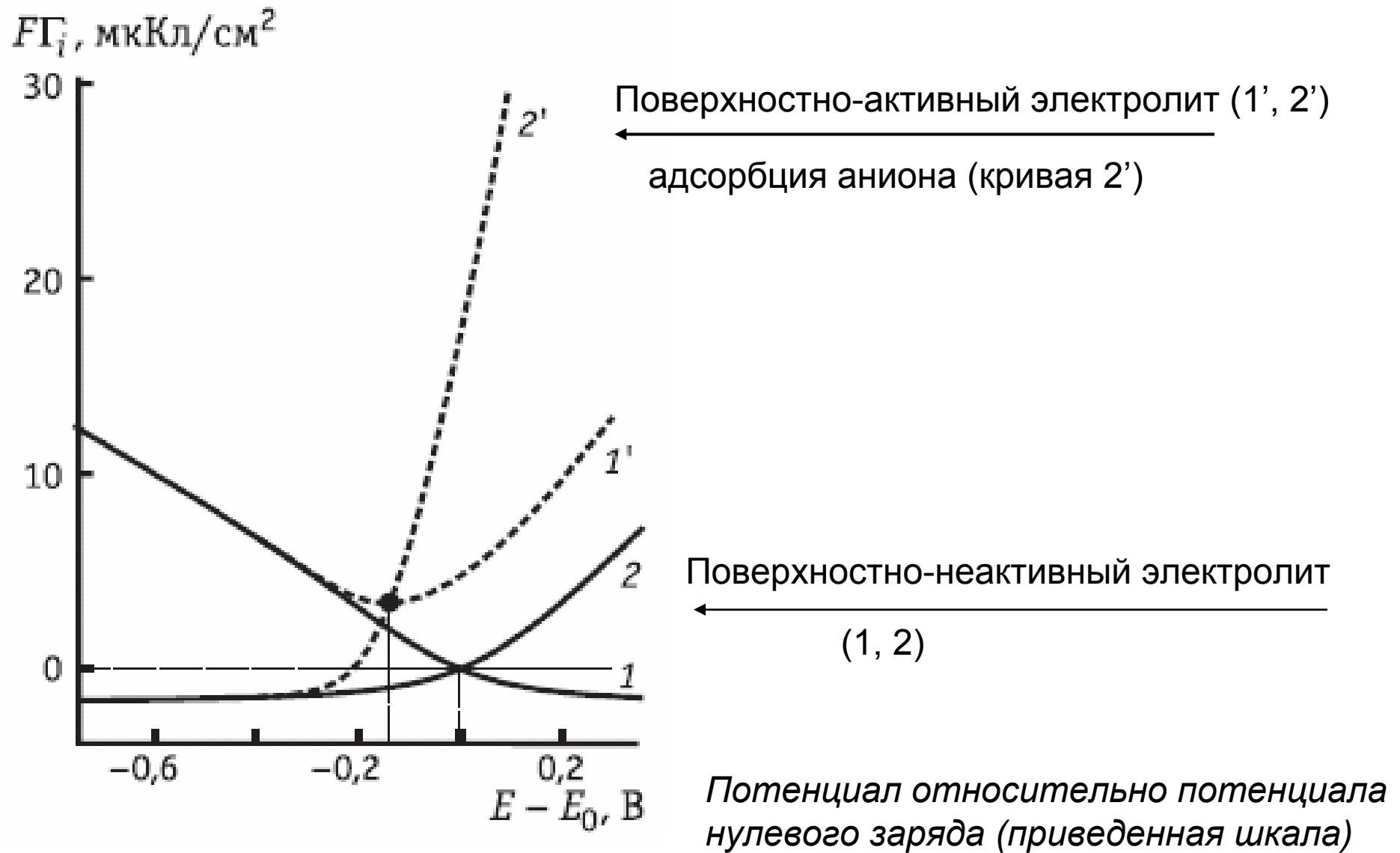
Капиллярный электрометр Гуи



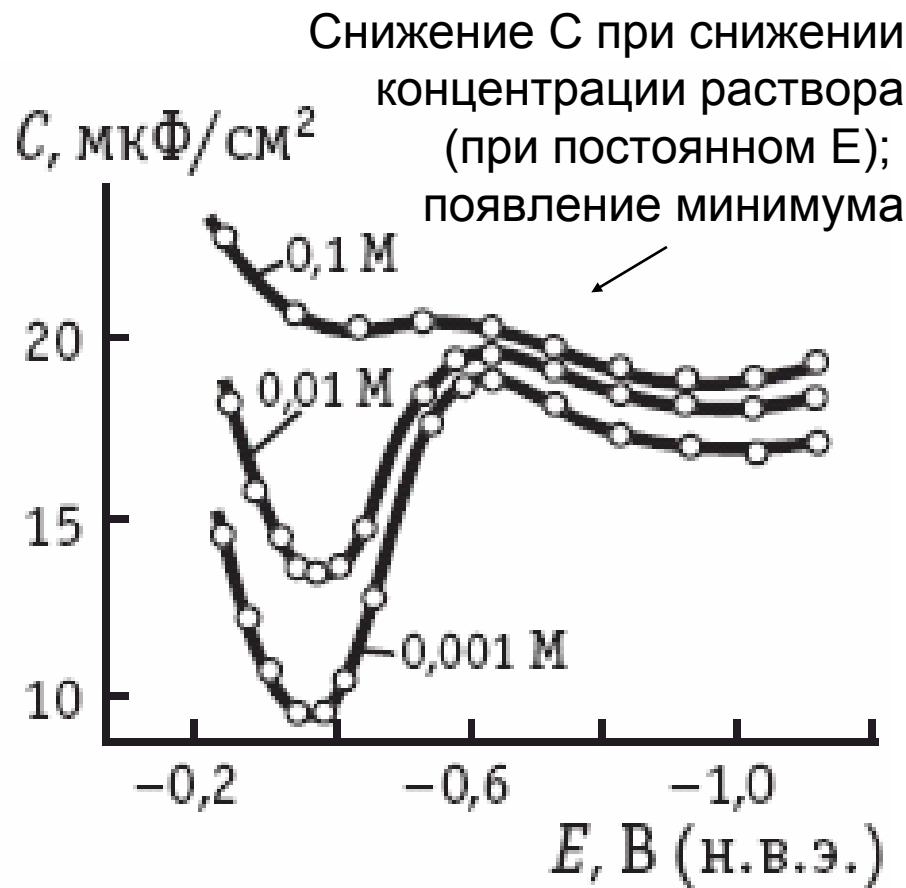
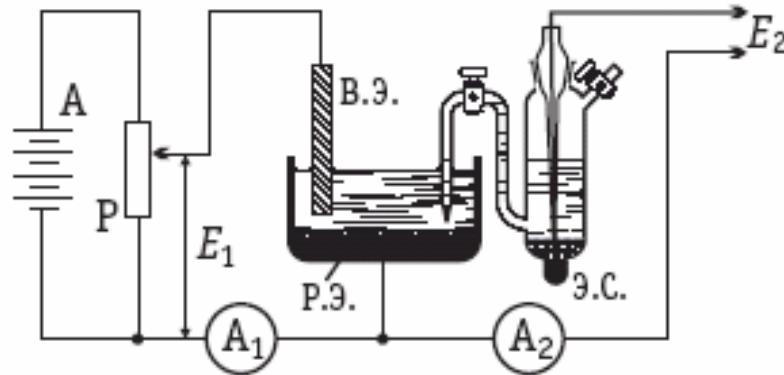
Снижение σ при специфической адсорбции



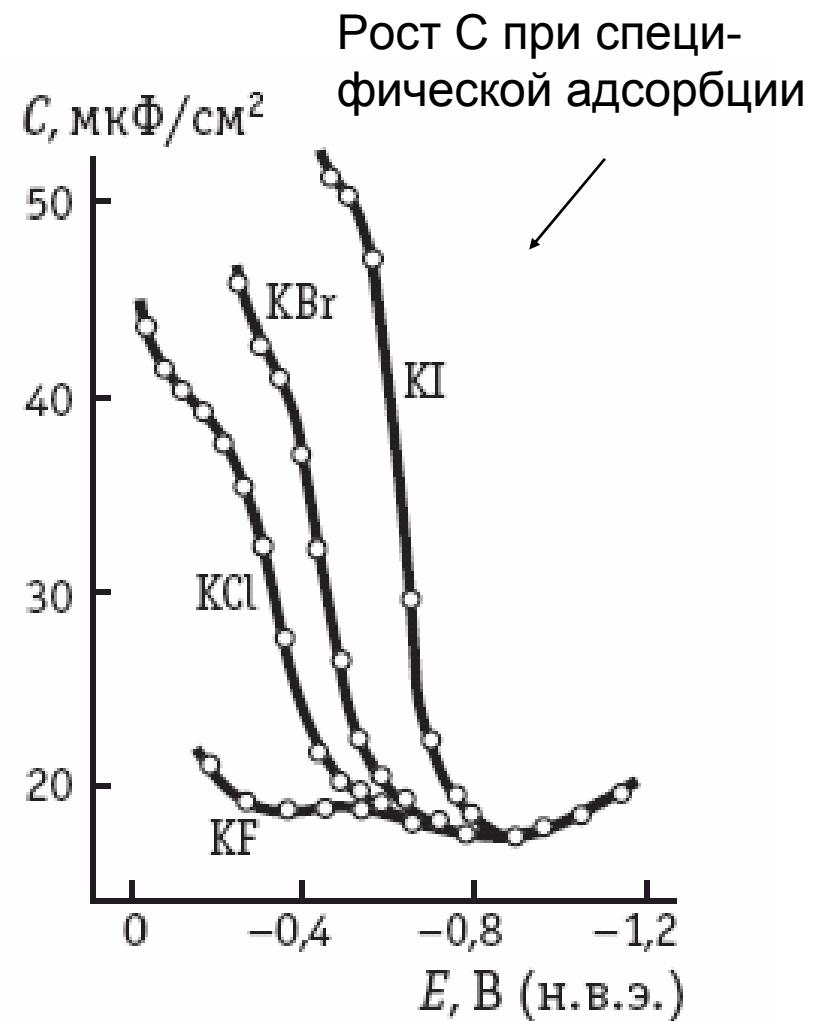
Поверхностные избытки



7.4

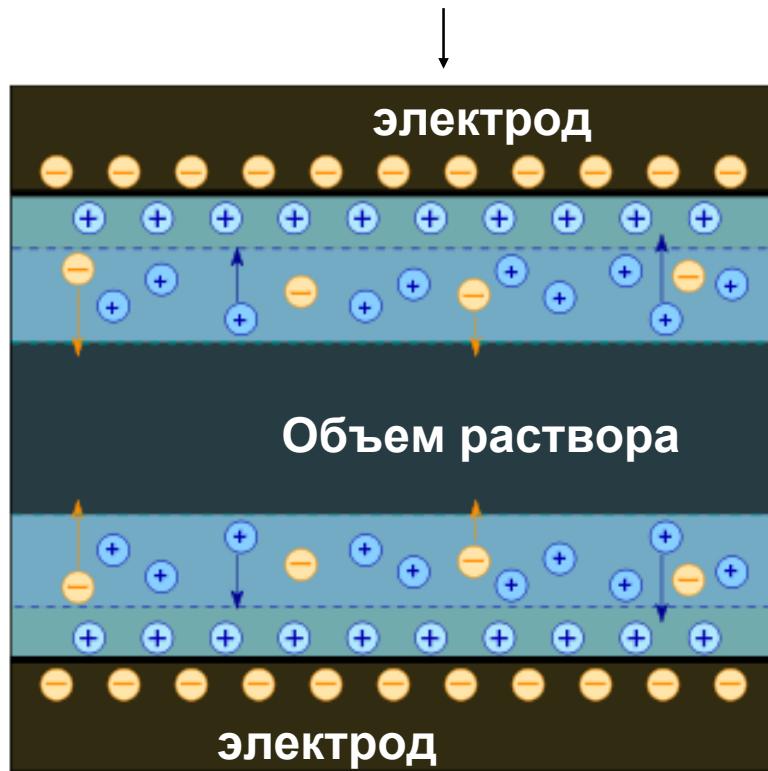


Кривые дифференциальной емкости

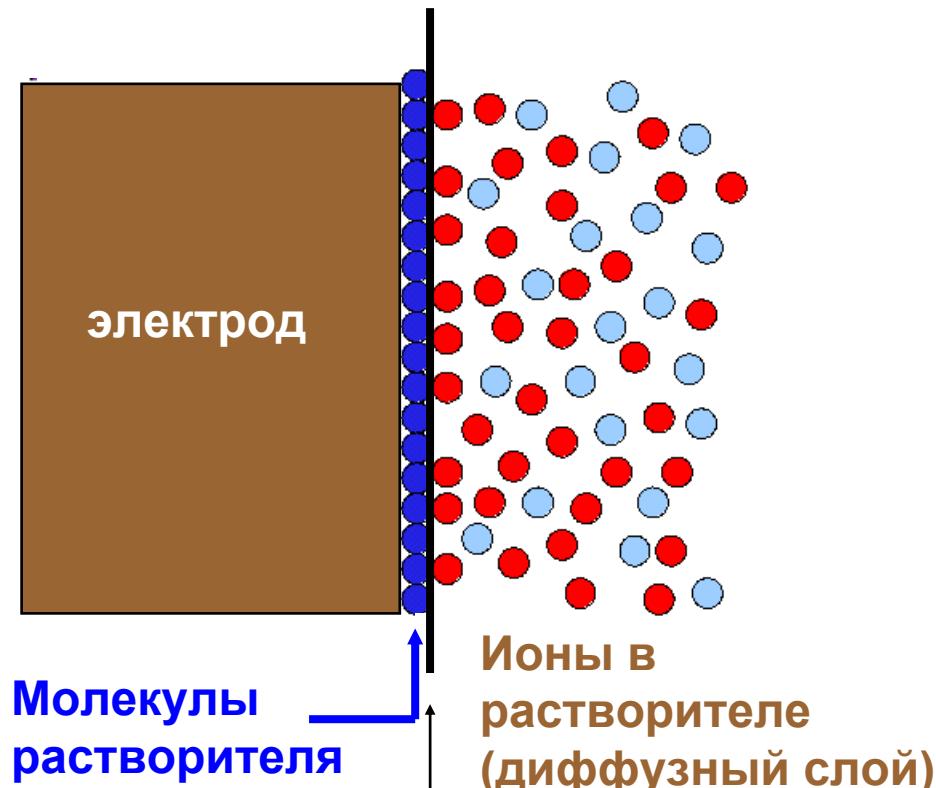


Строение межфазной границы (очень условно!)

НЕ ТАКОЕ (формально тут нарисован «двойной электрический слой»):



СКОРЕЕ ТАКОЕ:



(но бывает и куда более сложное)

Модельные представления о строении заряженной межфазной границы

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

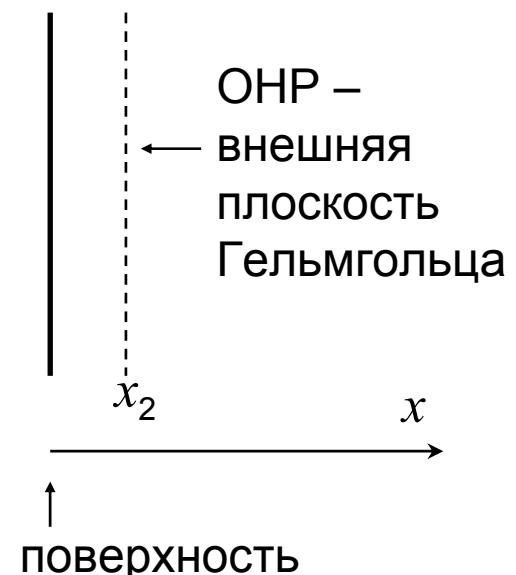
$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon_0 \varepsilon}$$

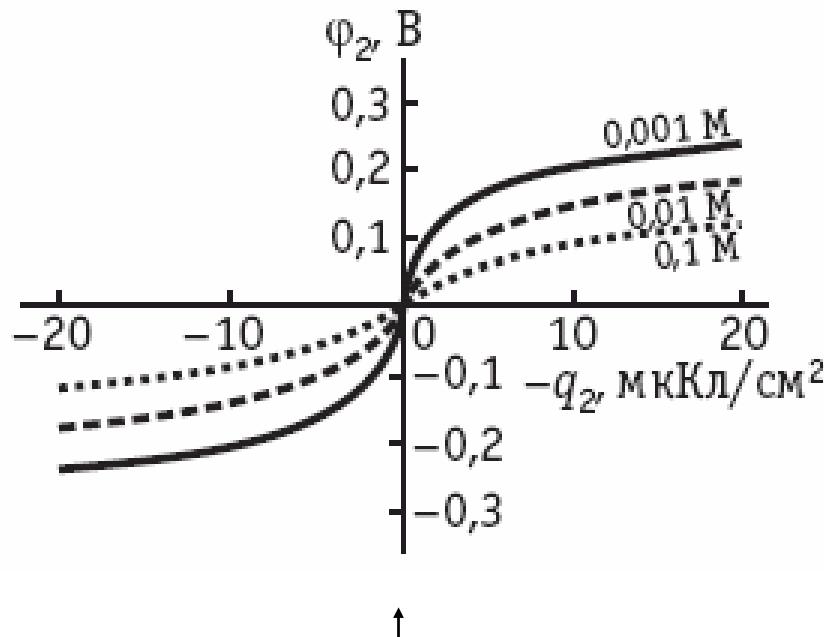
$$q = \int_{x_2}^{\infty} \rho dx \rightarrow$$

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

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

κ^{-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

Модельные представления о строении заряженной межфазной границы

Г.Гельмгольц, 1853

$$C = \epsilon \epsilon_0 / d$$

Теория диффузного слоя
Гуи-Чапмена



О. Штерн, 1924

Учет собственного
размера ионов

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

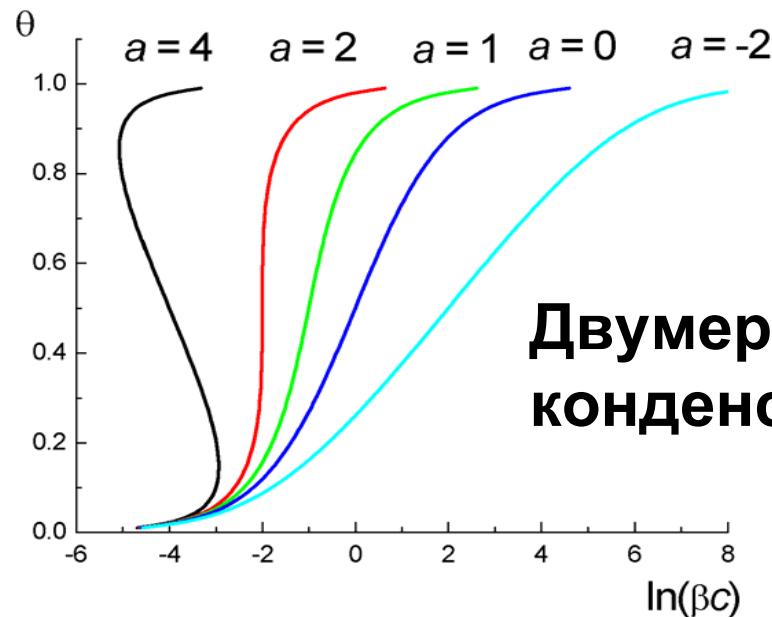
предполагается не зависящей
от состава раствора

Изотерма Фрумкина

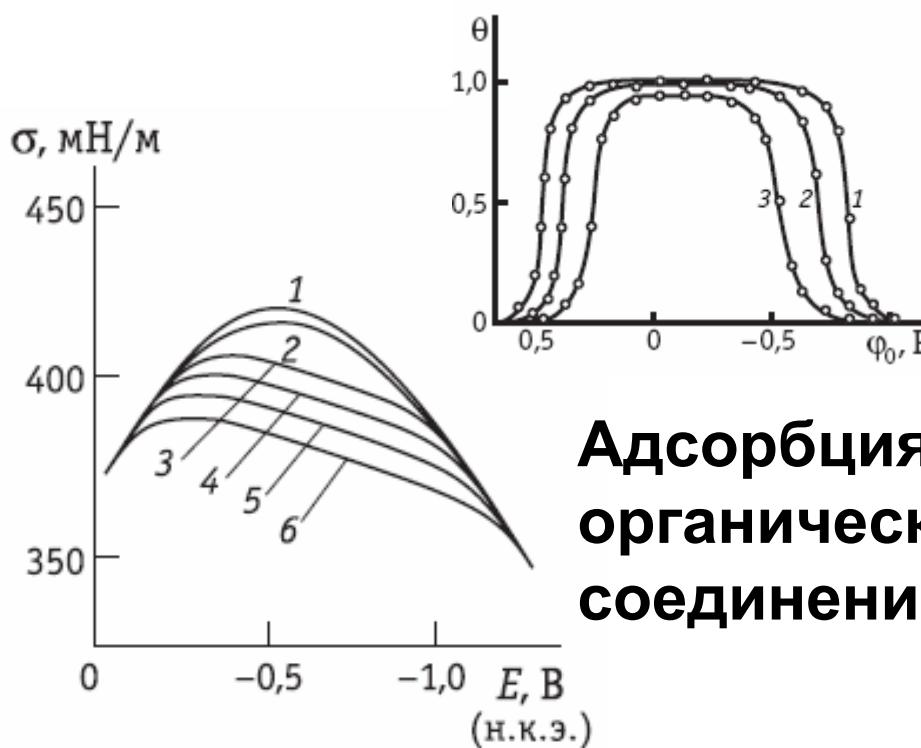
$$\Gamma = \Gamma_{\max} \theta$$

$$\beta(E)c = \frac{\theta}{1 - \theta} \exp(-2\overset{\downarrow}{a}\theta)$$

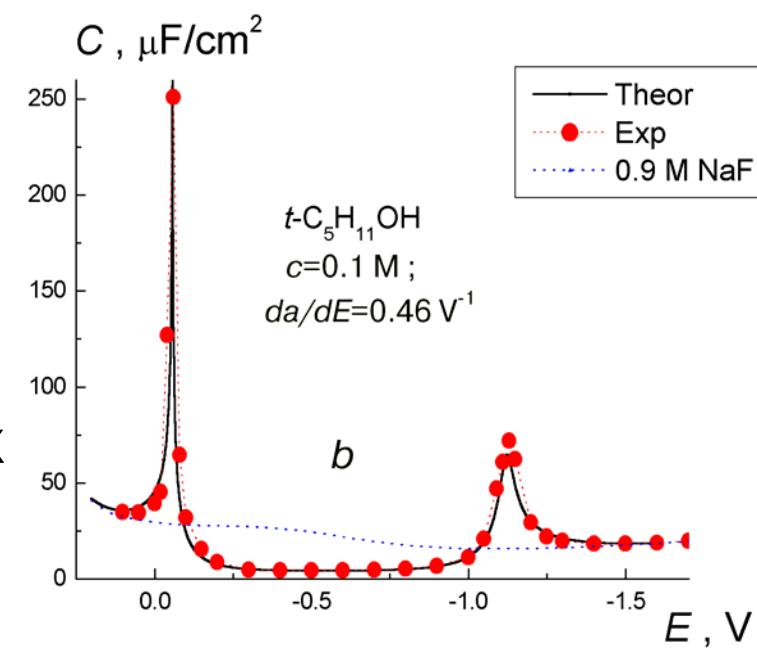
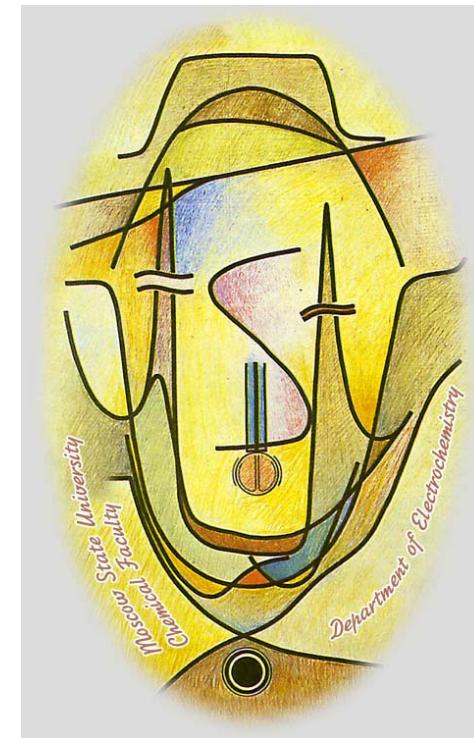
аттракционная постоянная



Двумерная конденсация



Адсорбция органических соединений



Совершенно поляризуемые электроды. Физические методы исследования

Адсорбция с переносом заряда, адатомы

Соадсорбция ионов и атомов

Потенциалы нулевого полного и свободного заряда

Необратимая адсорбция

In situ физические методы исследования адсорбции

- оптические
- рентгеноспектроскопические
- дифракционные
- зондовые
- кварцевое микрозвешивание

Дифференциальная электрохимическая масс-спектрометрия

Ex situ методы - вакуумно-электрохимические системы

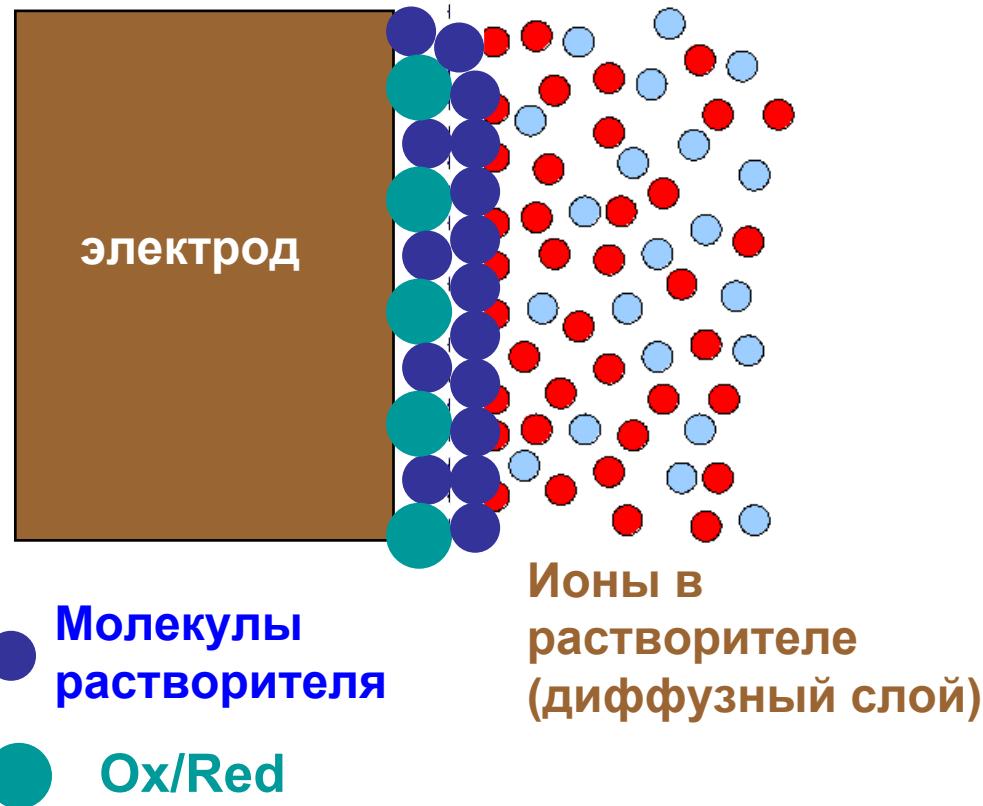
Моделирование заряженных межфазных границ

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

Отличие:
адсорбция с переносом заряда
(это всегда хемосорбция)

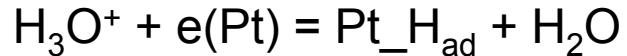
В результате переноса заряда с аниона (или на катион) получаются **адатомы**.

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

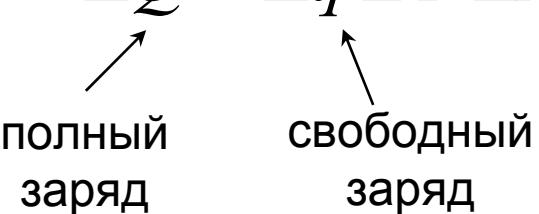


Совершенно поляризуемые электроды

Образование адатомов (адсорбция с переносом заряда):



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



$$dE = \frac{d\mu_{H^+}}{F} - \frac{d\mu_H}{F}$$

$$d\sigma = -\Gamma_H d\mu_H - \Gamma_{H^+} d\mu_{H^+} - \sum_{i \neq H, H^+} \Gamma_i d\mu_i$$

Эксперимент:

Вольтамперометрия

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

$$\longrightarrow A_i(E)$$

Хронопотенциометрия
(кривые заряжения)

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

Поправка на зарядение
ионного двойного слоя

7.2

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

Оценки:

- заряд *идеально поляризуемого* электрода в реальных системах может достигать 30 мкКл/см²;
- полный заряд *совершенно поляризуемого* электрода может изменяться на 200-400 мкКл/см²



Изменение состава раствора в результате формирования адсорбционного слоя на 1 см² истинной поверхности не превышает

Метод
радиоактивных
индикаторов

1 наномоля



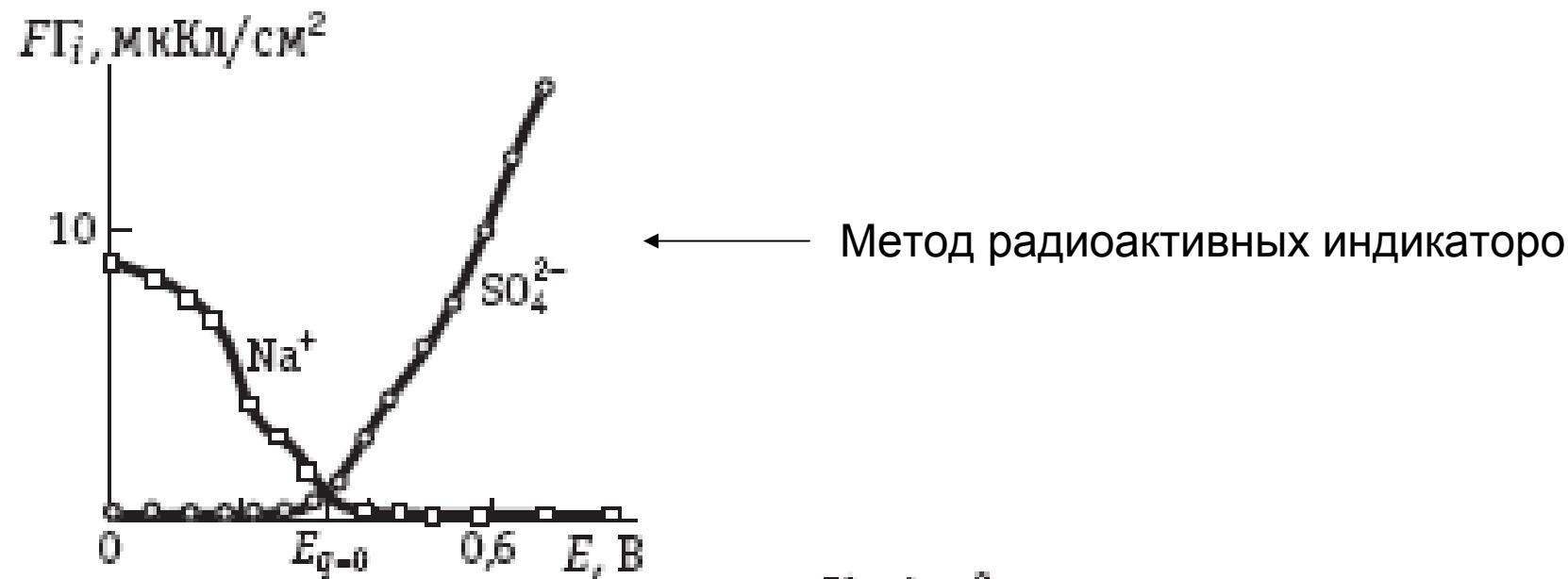
Прямое определение адсорбции возможно на электродах с развитой поверхностью из малого объема раствора

titрование

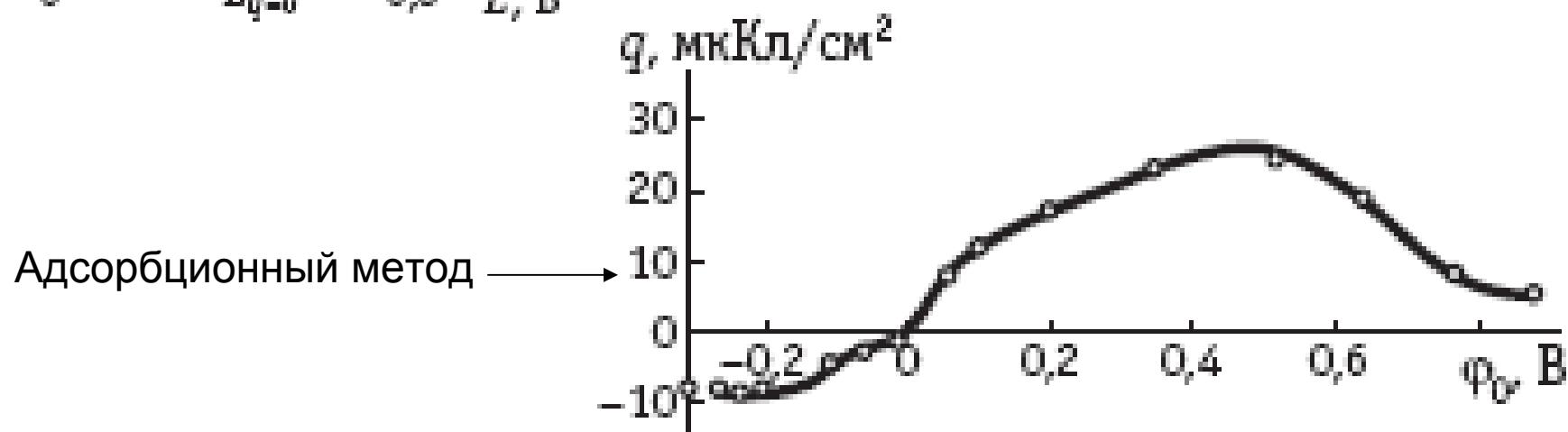
спектрофотометрия

электропроводность

Адсорбция ионов – свободный заряд

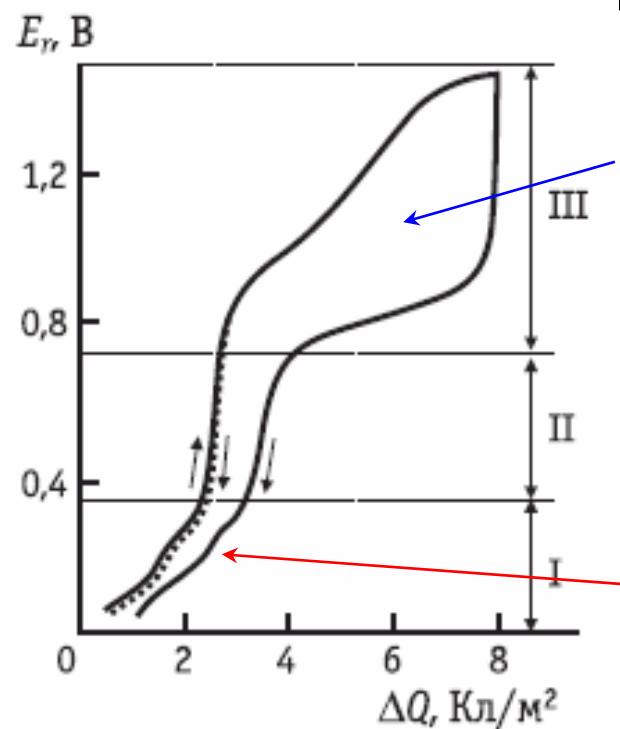


Метод радиоактивных индикаторов

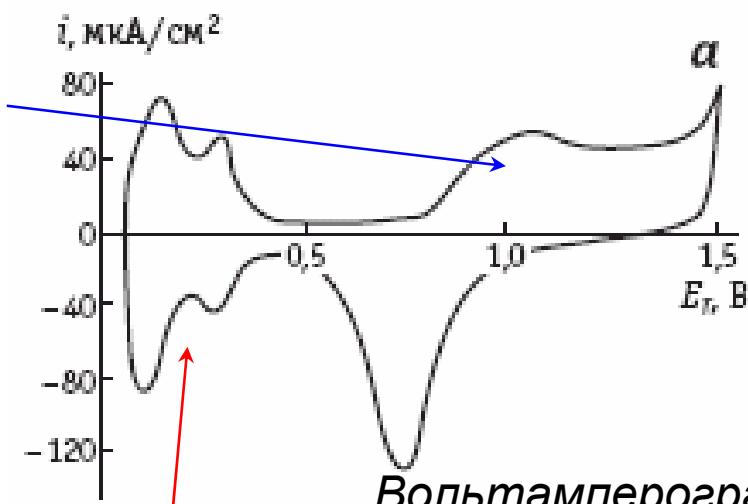


Адсорбционный метод

Кривая заряжения

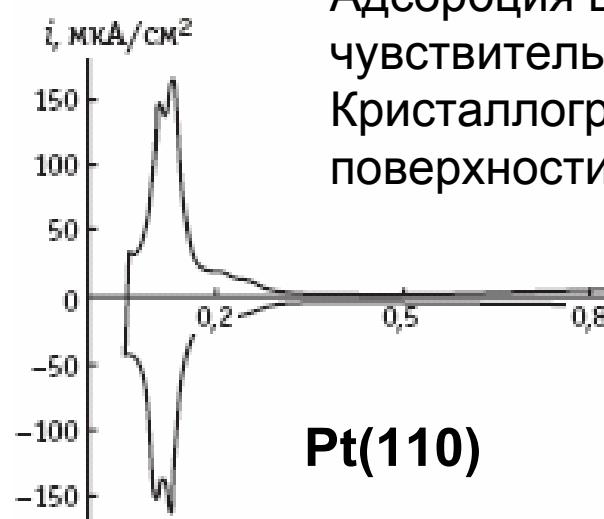


Платиновый электрод

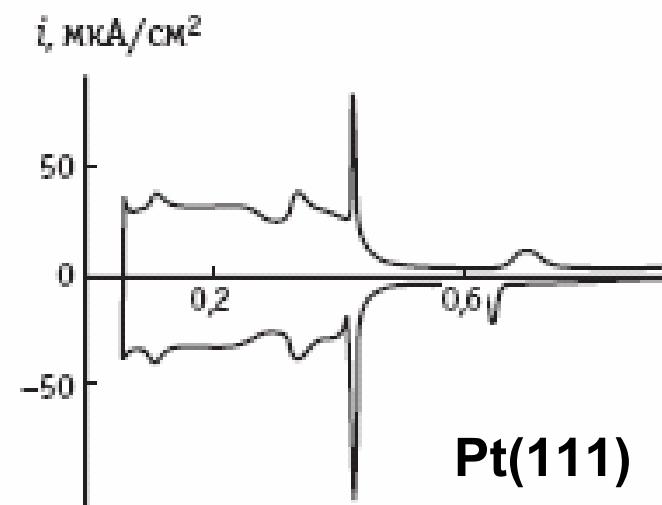


Вольтамперограмма
(заряд ΔQ можно
рассчитать по
площади под кривой)

Адсорбция водорода
чувствительна к
Кристаллографии
поверхности



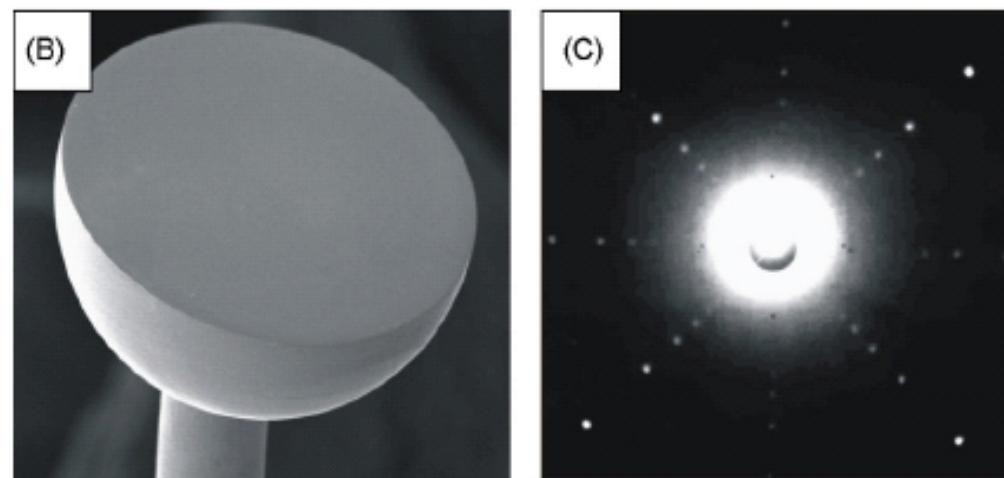
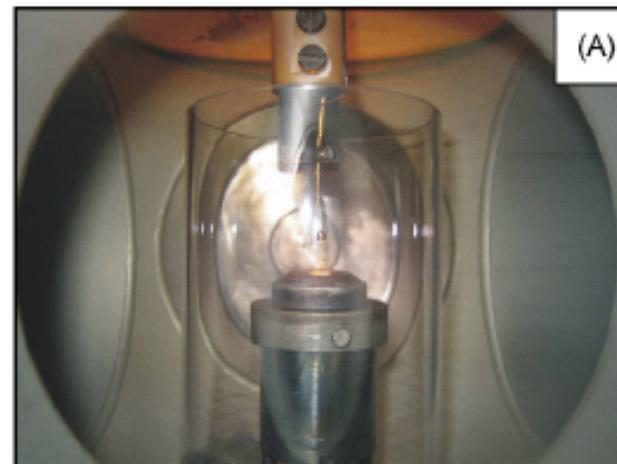
Pt(110)



Pt(111)

Монокристаллические электроды

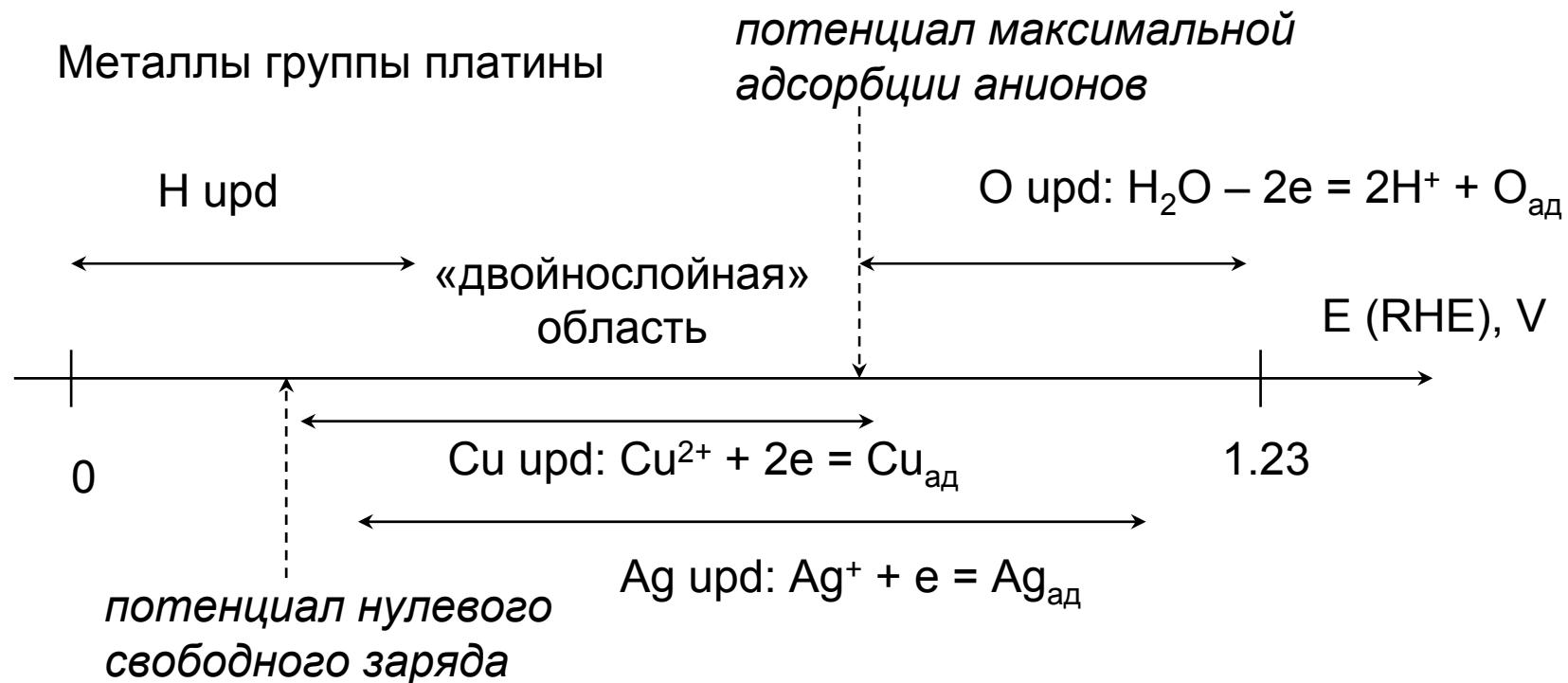
Получение: метод J. Clavilier



7.6

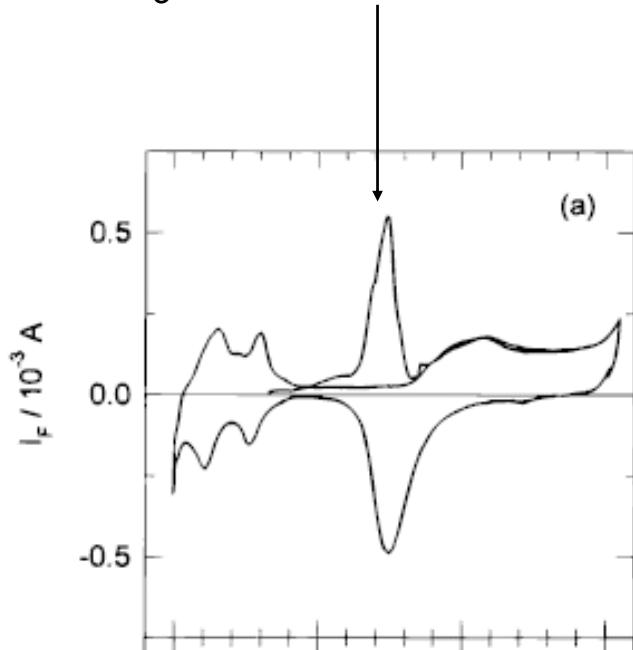
Совершенно поляризуемые электроды - соадсорбция

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



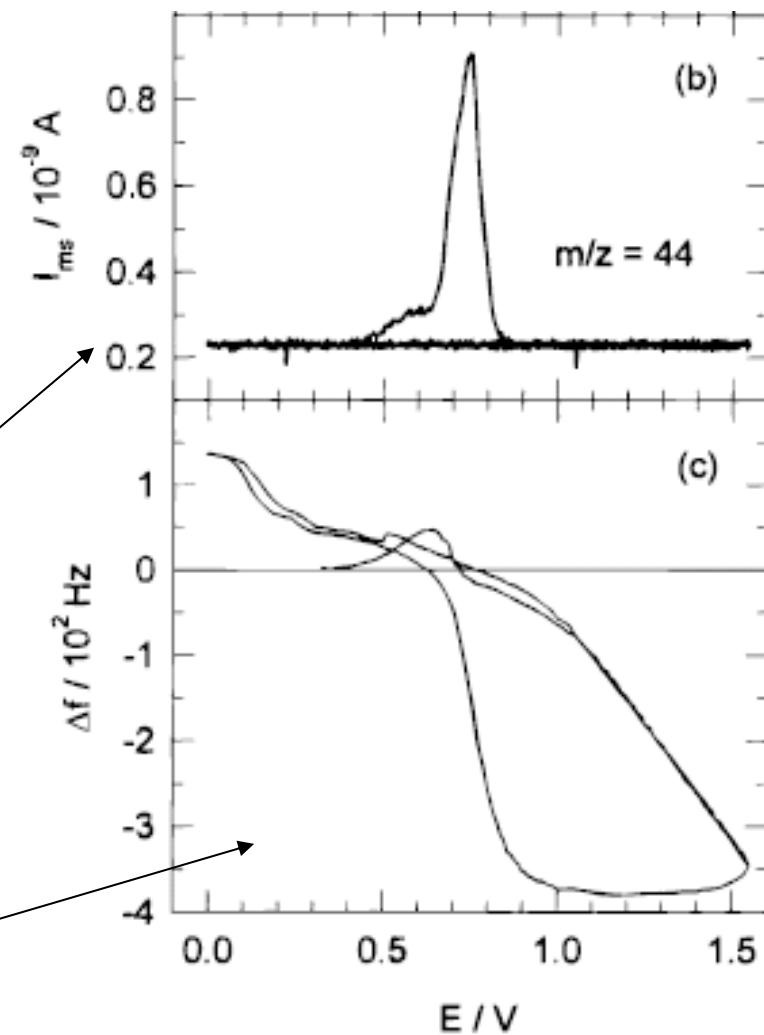
RHE – reversible hydrogen electrode
(обратимый водородный электрод в том же растворе)

Диссоциативная адсорбция – необратимая

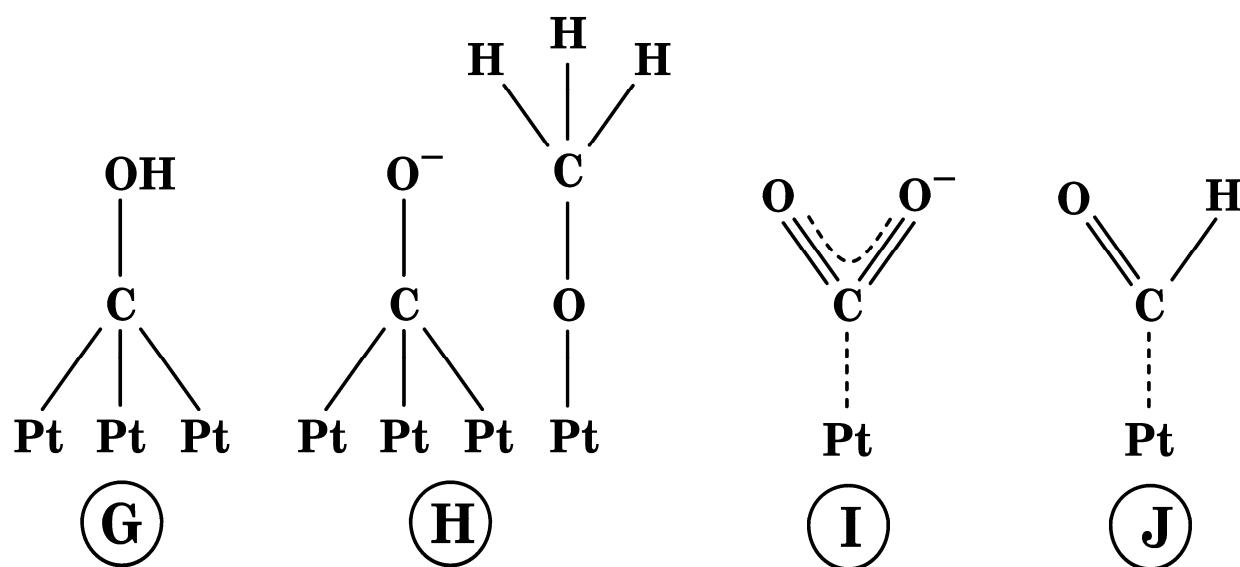
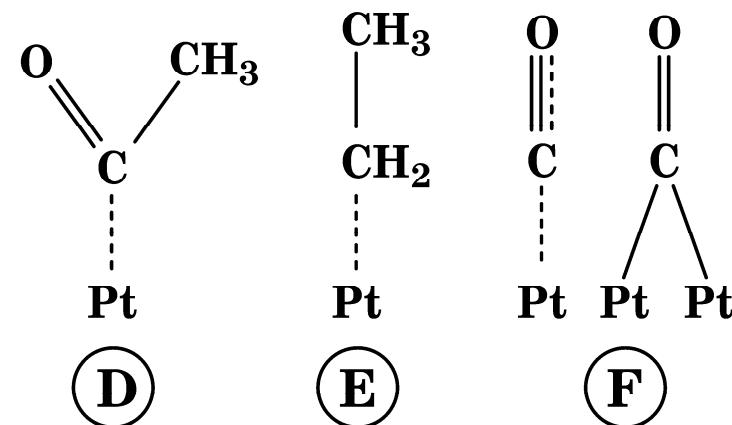
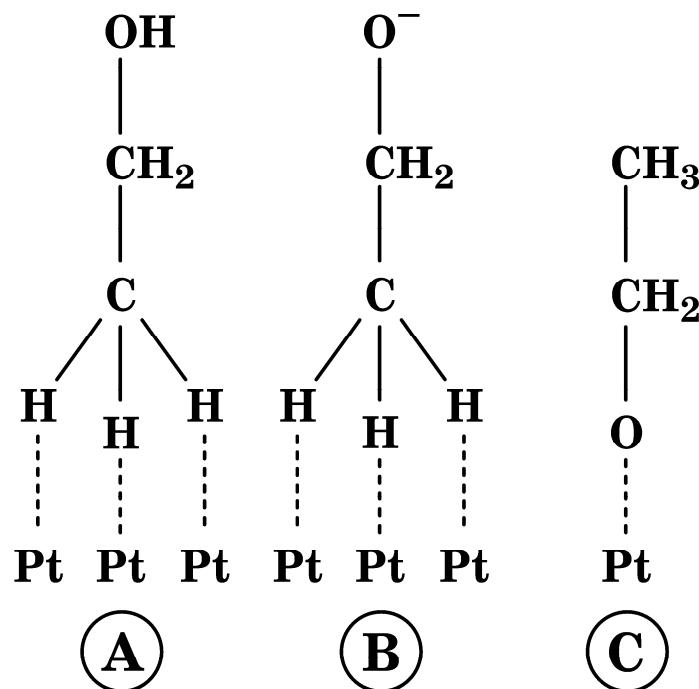


Дифференциальная
электрохимическая
масс-спектрометрия
(DEMS)

EQCM



Примеры адсорбатов,
идентифицированных
методом *in situ* ИК-спектроскопии



In situ оптические методы

Fourier-transformed infrared spectroscopy (FTIRS) – ИК-спектроскопия с Фурье-преобразованием

Electromodulation infrared spectroscopy (EMIRS) – с модуляцией Потенциала

Subtraction normalized infrared spectroscopy (SNIFTIRS) – с нормализацией вычитанием

Нелинейно-оптические методы:
 - *second harmonic generation* (SHG) – генерация второй гармоники;
 - *surface enhanced Raman scattering* (SERS) – усиленное поверхностью комбинационное рассеяние

Модуляционная спектроскопия отражения (электроотражение)

Эллипсометрия

Фотоэлектронная
эмиссия

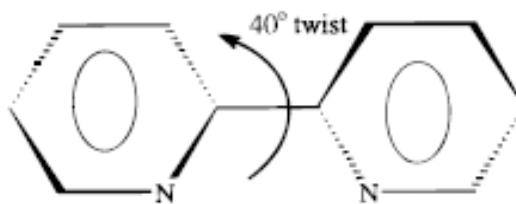
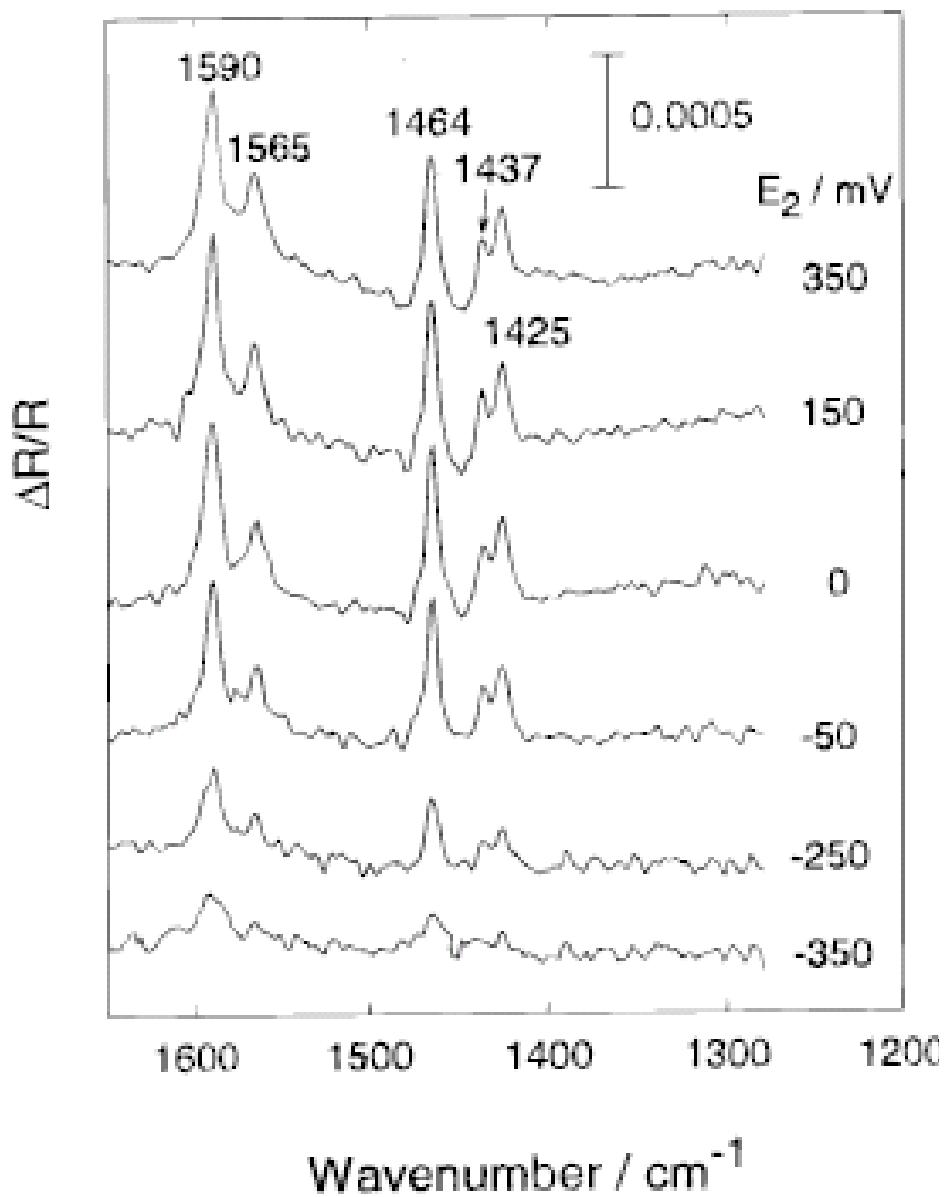
Интерферометрия

ИК
200 – 4000 см⁻¹

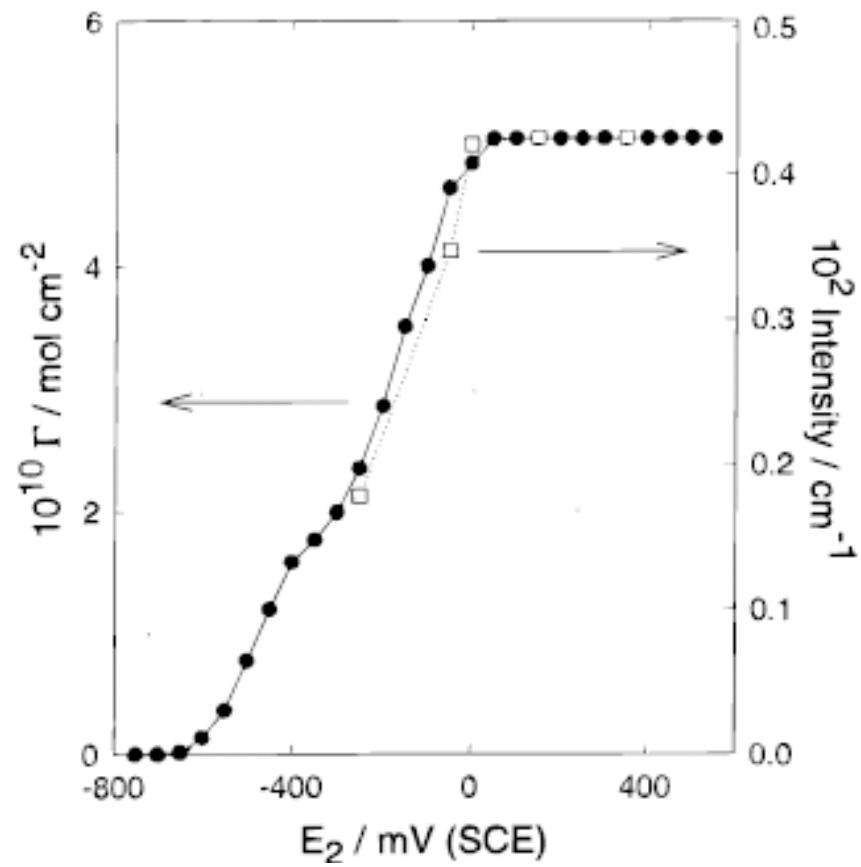
Видимая область
350 – 800 нм

УФ

Пример: SNIFTIRS



(адсорбция на золоте)



Другие *in situ* методы

Зондовые методы

STM – scanning tunneling microscopy (сканирующая туннельная микроскопия)

AFM – atomic force microscopy (атомно-силовая микроскопия)

Рентгеновская спектроскопия

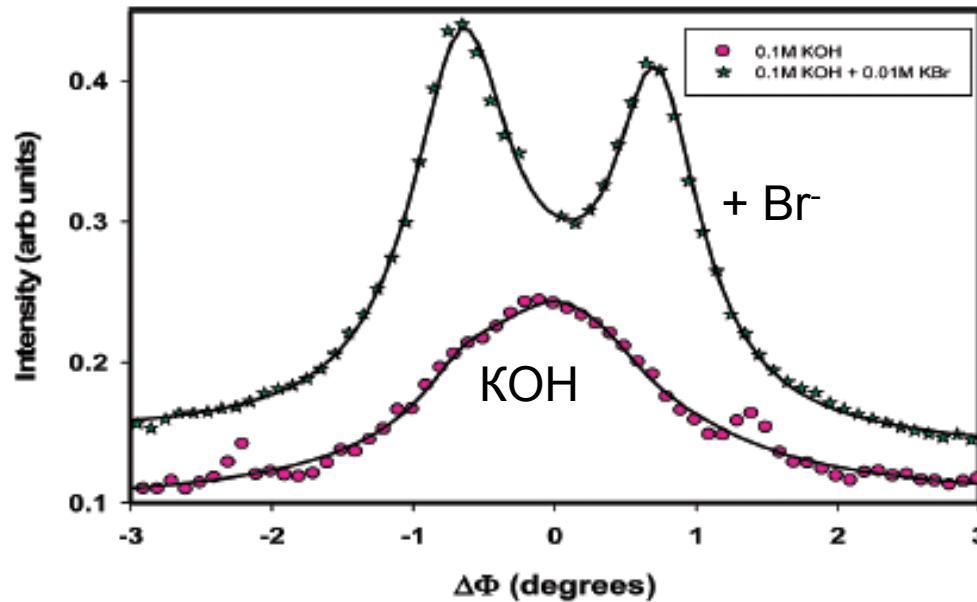
EXAFS – extended X-ray absorption fine structure (метод расширенной тонкой структуры рентгеновского поглощения)

XANES – X-ray absorption near edge structure (спектроскопия структуры рентгеновского поглощения вблизи порога поглощения)

XRD, ND – X-ray and neutron diffraction (рентгеновская и нейтронная дифракция)

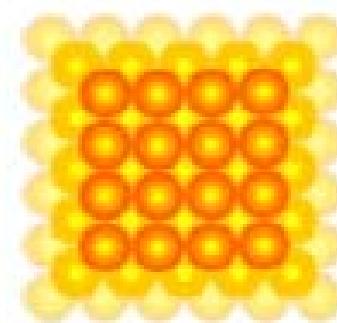
DEMS – differential electrochemical mass-spectroscopy (дифференциальная электрохимическая масс-спектрометрия)

EQCM (EQCN) – electrochemical quartz crystal micro(nano)balance (кварцевое₂₄ микро- или нановзвешивание)



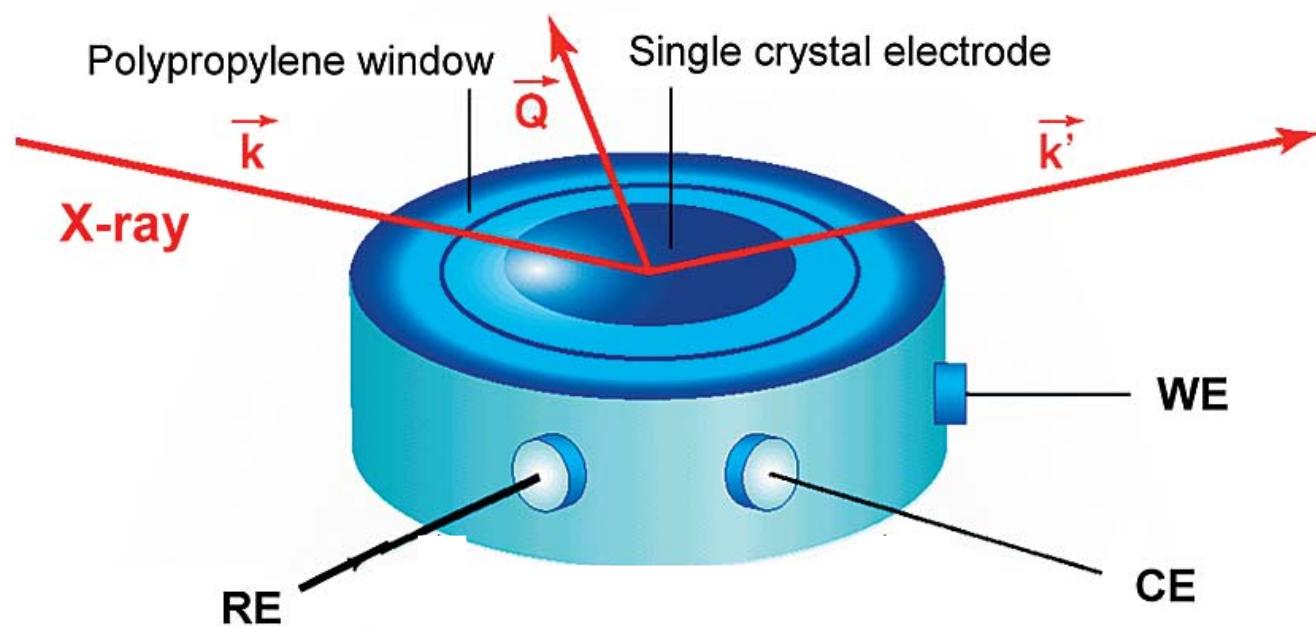
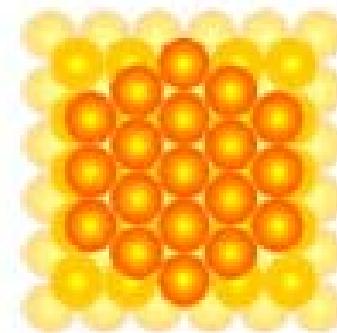
Пример: SXS

Индуцированная
адсорбцией бромида
реконструкция Au

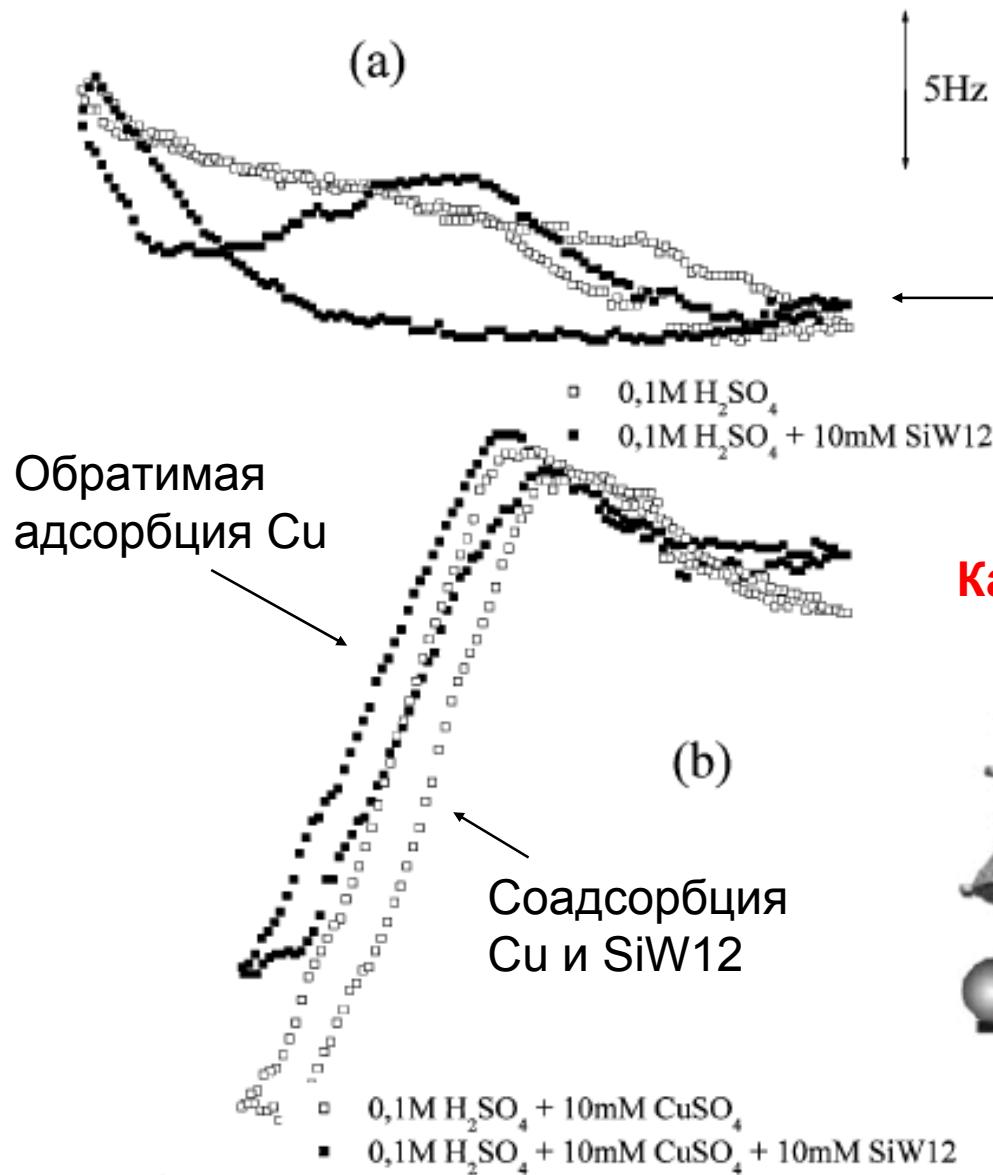


Au [100]

(hex)



Пример: EQCM, соадсорбция



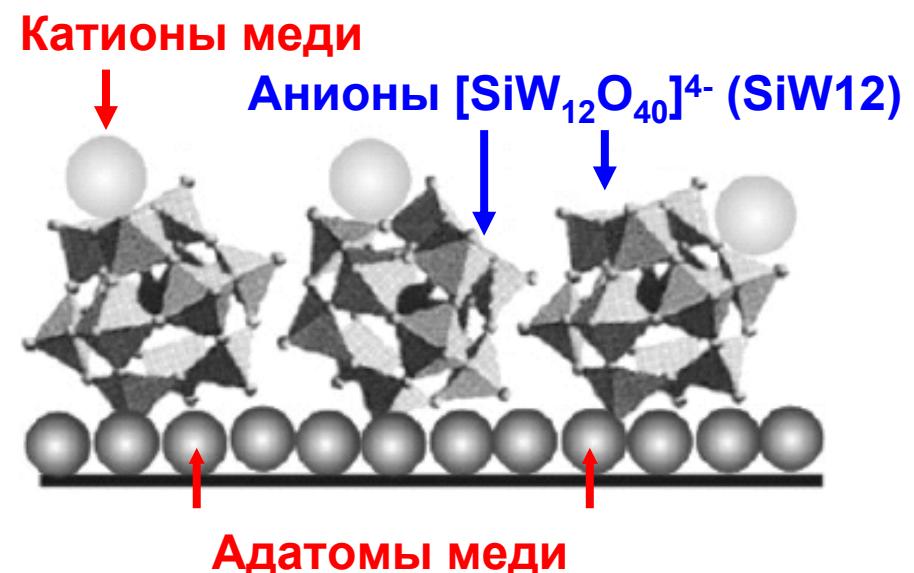
Приближенное соотношение для изменений резонансной частоты и массы:

$$\Delta f_0 = -A f_0^2 \Delta m$$

Необратимая адсорбция SiW12

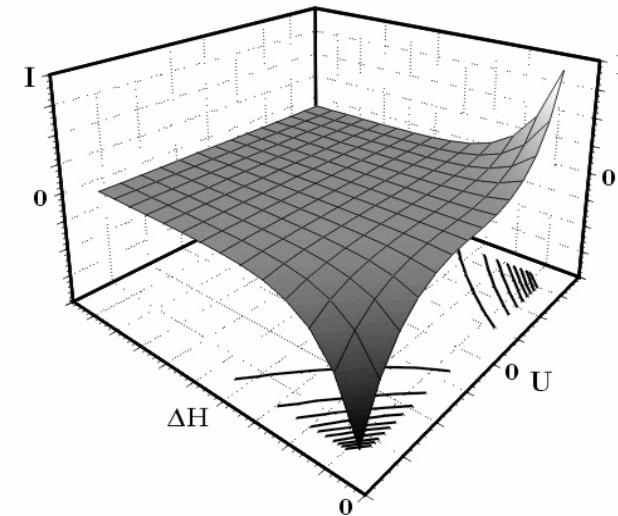
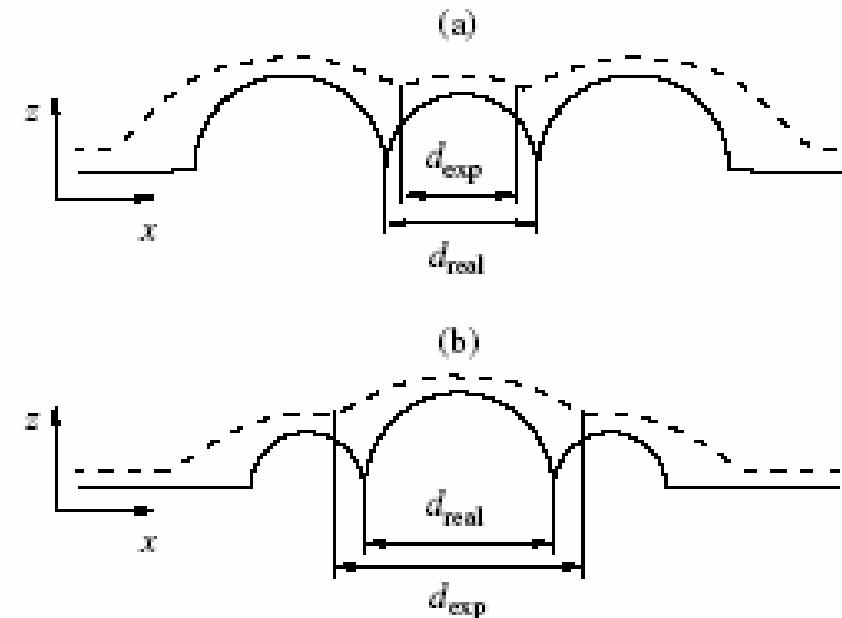
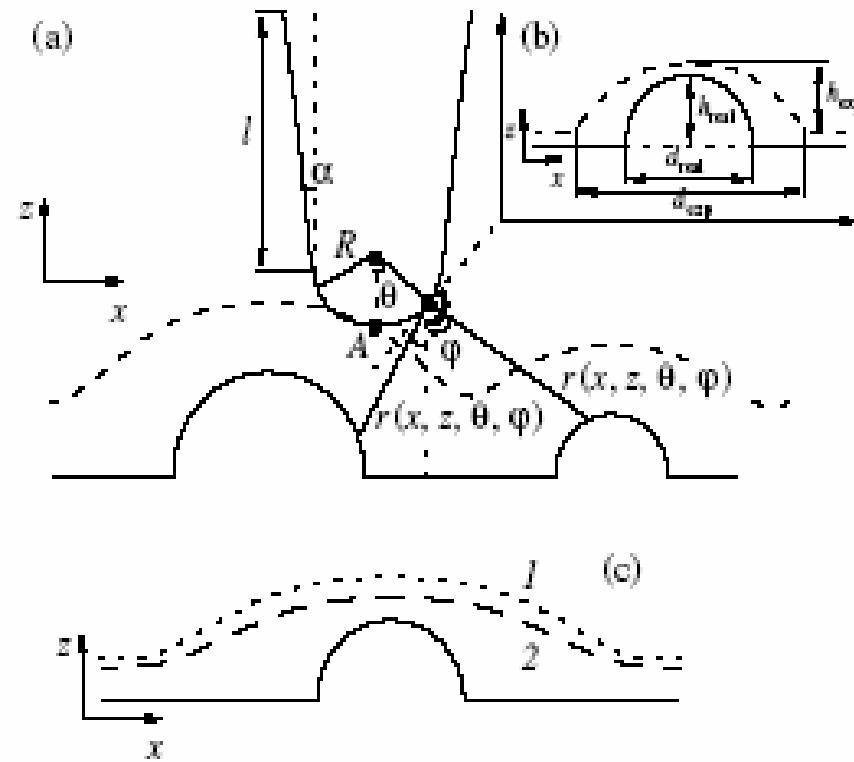
Обратимая адсорбция Cu

Соадсорбция Cu и SiW12



In situ зондовые методы при визуализации молекулярных и наноразмерных объектов: искажения (неидеальность зонда)

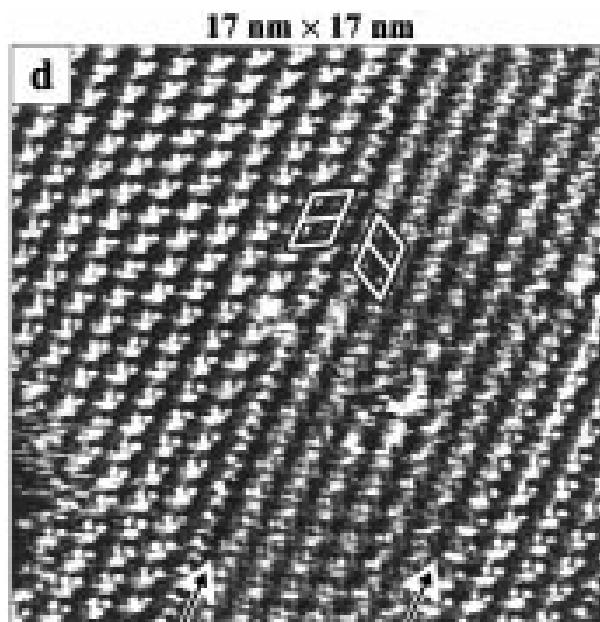
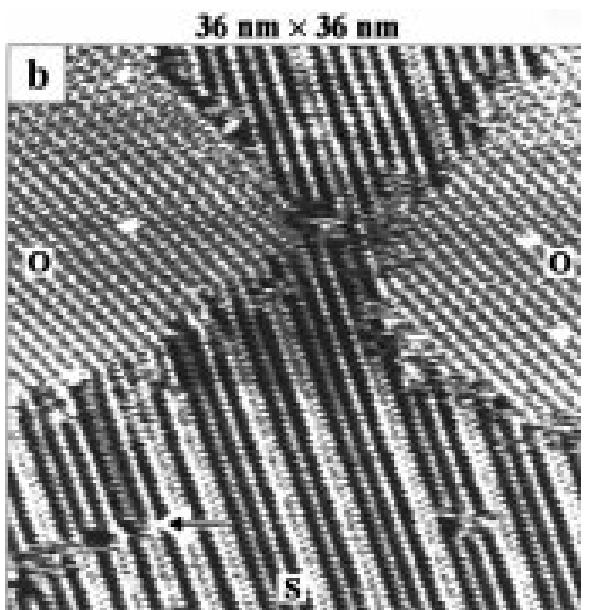
7.8



Туннельная спектроскопия:
локальное определение проводимости
в туннельном зазоре

$$I_{\text{тун}} = \text{const} \cdot U_{\text{тун}} \cdot e^{-\text{const}' \sqrt{V_{\text{тун}}} H_{\text{тун}}}$$

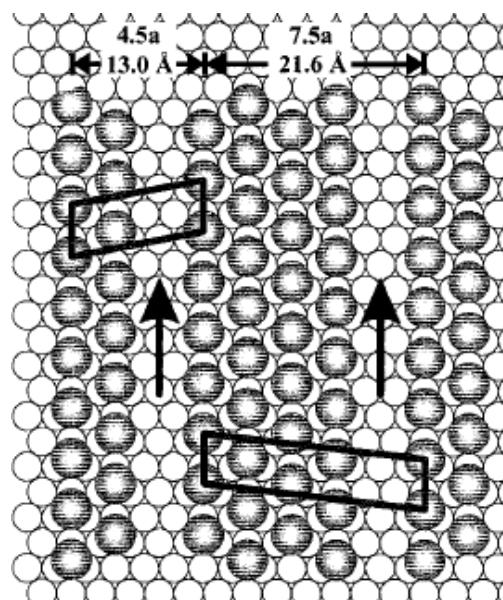
Этантиол на Au(111)



Домены в слоях

тиолов:

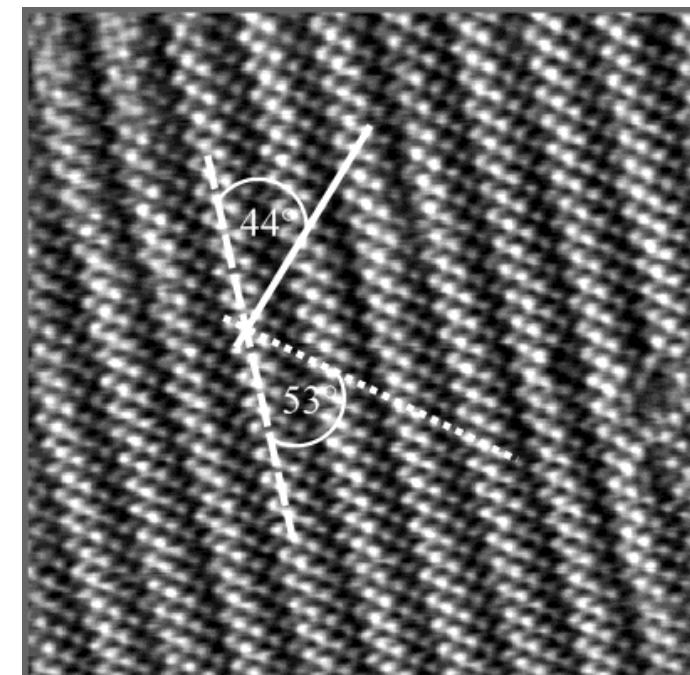
- ступени на подложке
- разная ориентация
- рассогласованность с размерами атомов подложки



зеркальные
домены

Бутантиол на Au(100)

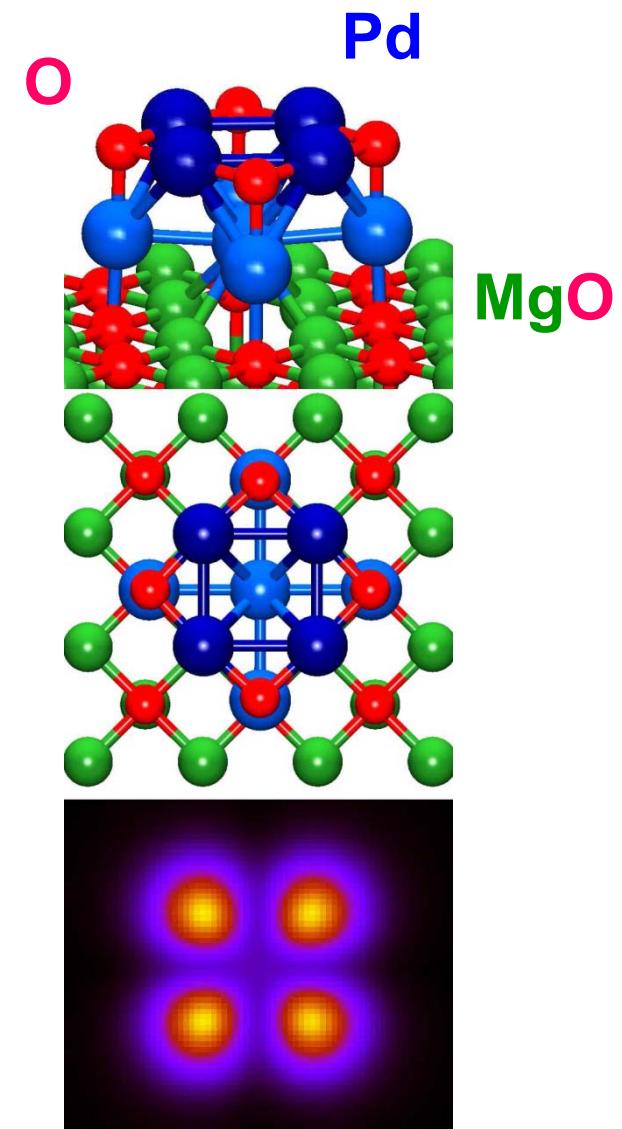
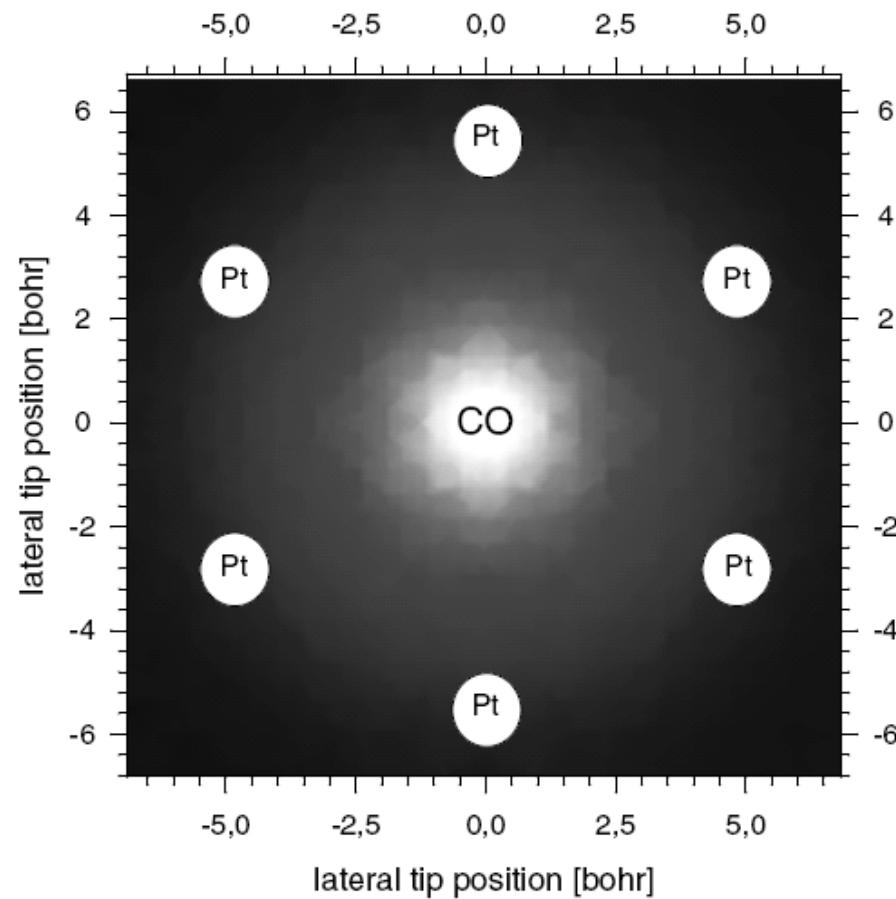
15x15 nm²



Langmuir 19 (2003) 830

Langmuir 15 (1999) 2435

Моделирование СТМ-изображений



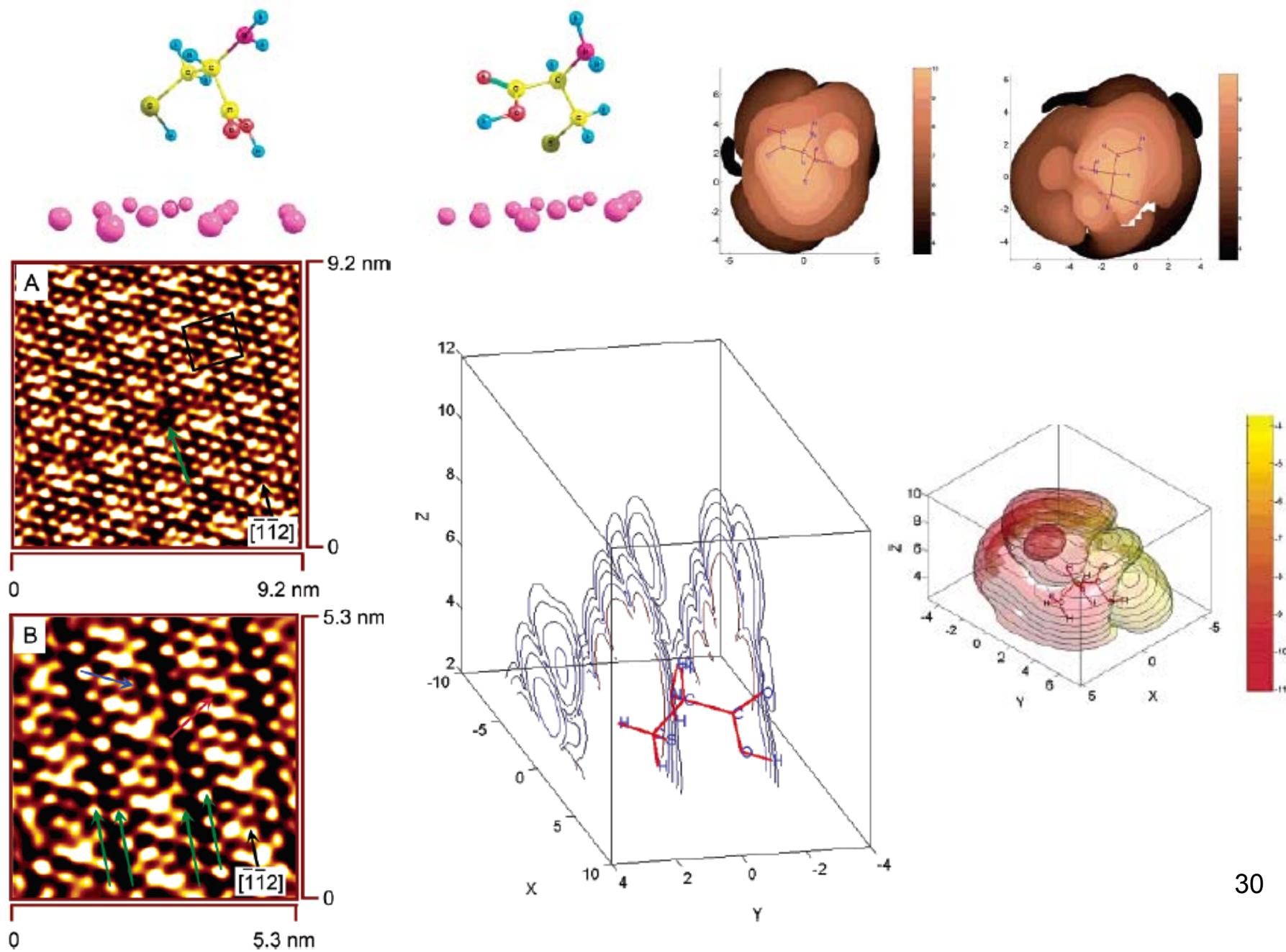
NIC Series, V. 39, pp. 177-184, 2008

<http://www.fz-juelich.de/nic-series/volume39>

Rep. Prog. Phys. 64 (2001) 205

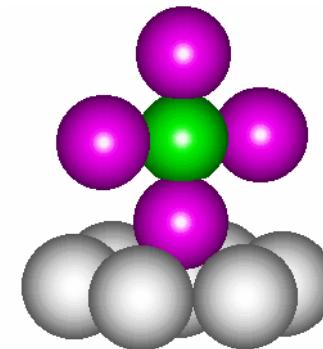
Моделирование *in situ* STM-изображений

цистеин



**Ab Initio Quantum-Chemical Calculations
in Electrochemistry**

Marc T. M. Koper



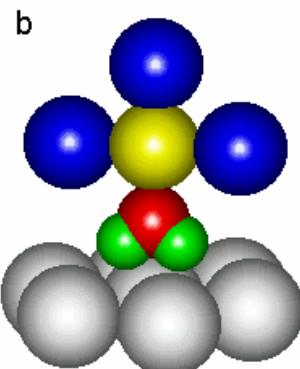
Кластерные модели электрода

Моделирование заряда и потенциала металла

Моделирование хемосорбции на заряженной поверхности

Моделирование адсорбции и диссоциативной адсорбции воды

Ab initio моделирование электродных реакций



Запросы на полный текст: tsir@elch.chem.msu.ru