

Строение заряженных межфазных границ. 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 микровзвешивание

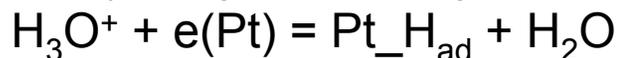
Дифференциальная электрохимическая масс-спектрометрия

Ex situ методы - вакуумно-электрохимические системы

Моделирование заряженных межфазных границ

Совершенно поляризуемые электроды

Образование адатомов (адсорбция с переносом заряда):



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

↑ ↑
 полный свободный
 заряд заряд

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

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

Эксперимент:

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

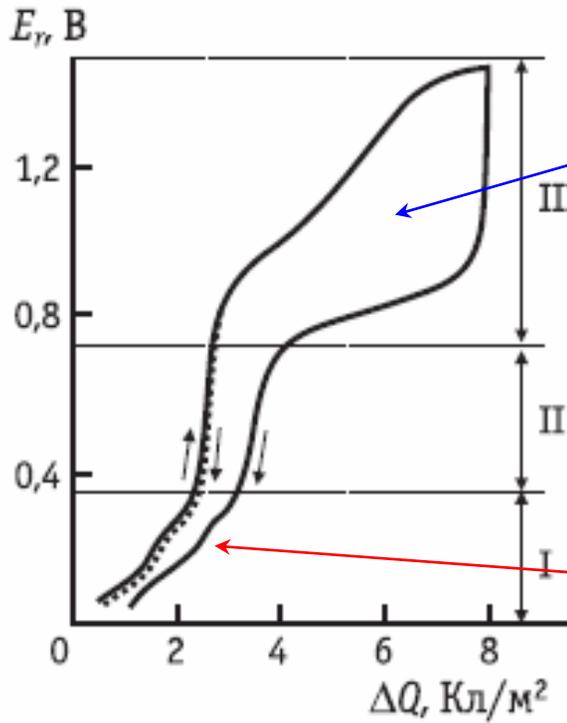
Хронопотенциометрия
(кривые заряжения)

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

→ $A_i(E)$

Поправка на заряжение
ионного двойного слоя

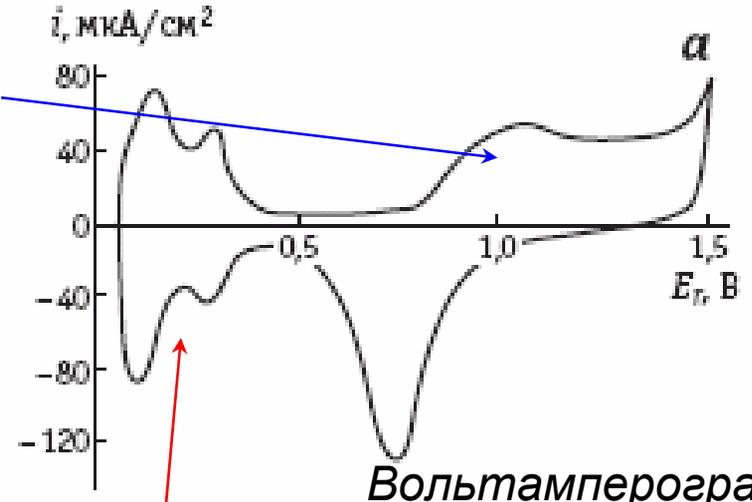
Кривая заряжения



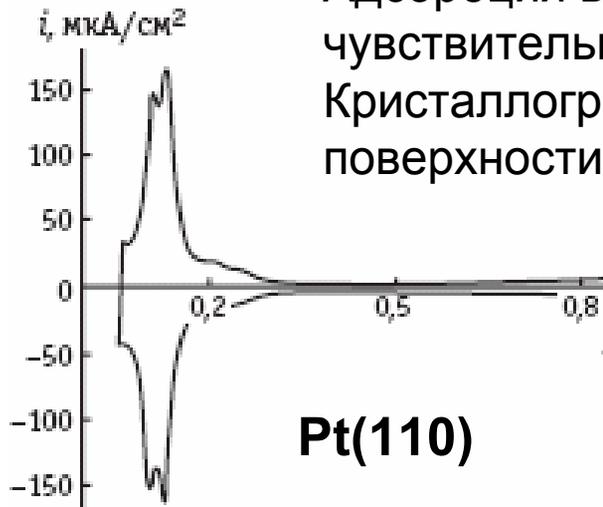
Платиновый электрод

Адсорбция кислорода

Адсорбция водорода

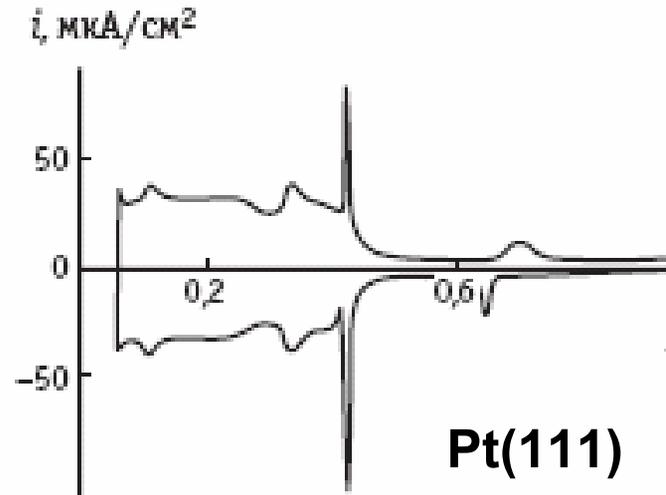


Вольтамперограмма (заряд ΔQ можно рассчитать по площади под кривой)



Адсорбция водорода чувствительна к Кристаллографии поверхности

Pt(110)



Pt(111)

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

Оценки:

- заряд *идеально поляризуемого* электрода в реальных системах может достигать 30 мкКл/см^2 ;
- полный заряд *совершенно поляризуемого* электрода может изменяться $200\text{-}400 \text{ мкКл/см}^2$



Изменение состава раствора в результате формирования адсорбционного слоя на 1 см^2 истинной поверхности не превышает 1 наномоля



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

титрование



спектрофотометрия

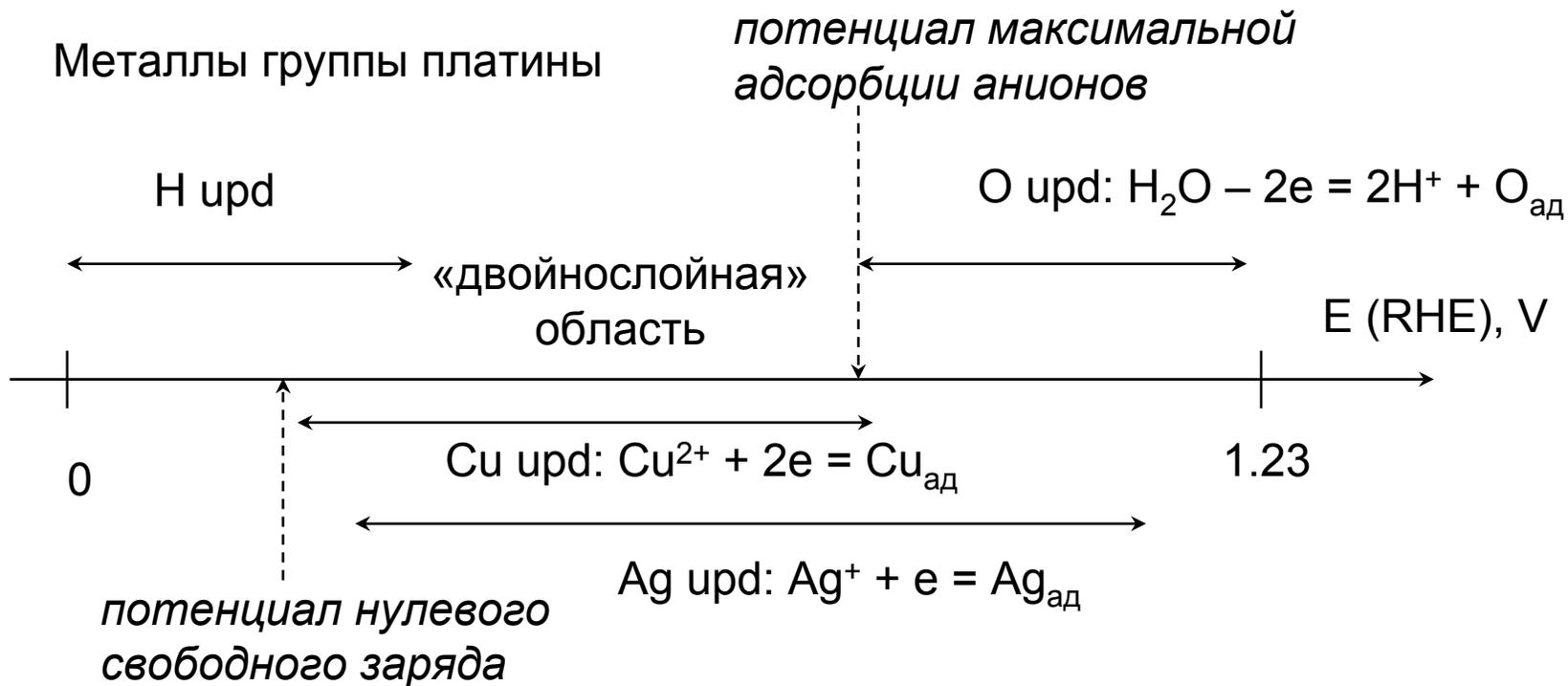


электропроводность



Совершенно поляризуемые электроды - соадсорбция

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



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

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

Интерферометрия

Фотоэлектронная эмиссия

ИК
200 – 4000 cm^{-1}

Видимая область
350 – 800 нм

УФ

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)

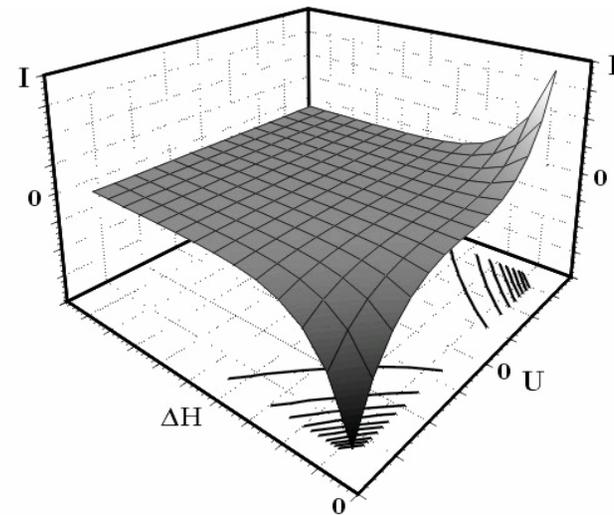
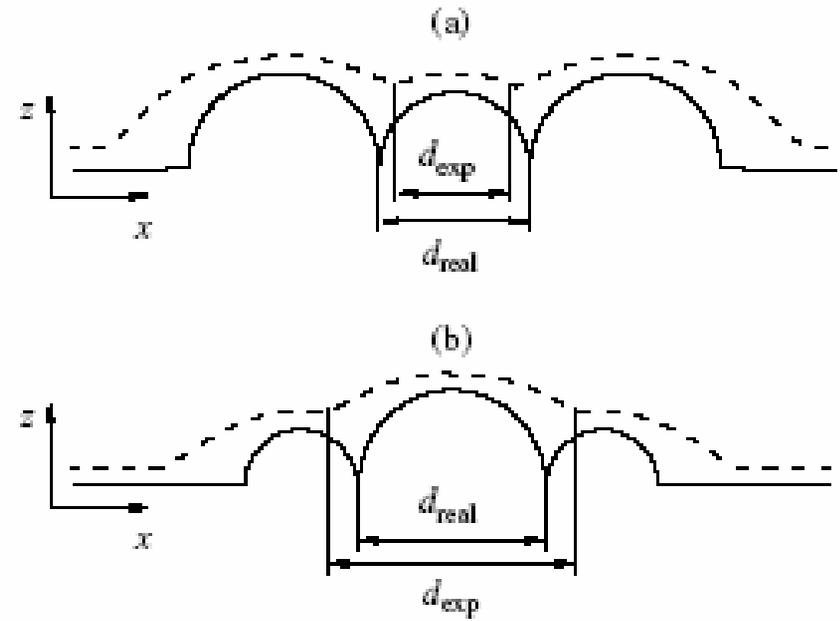
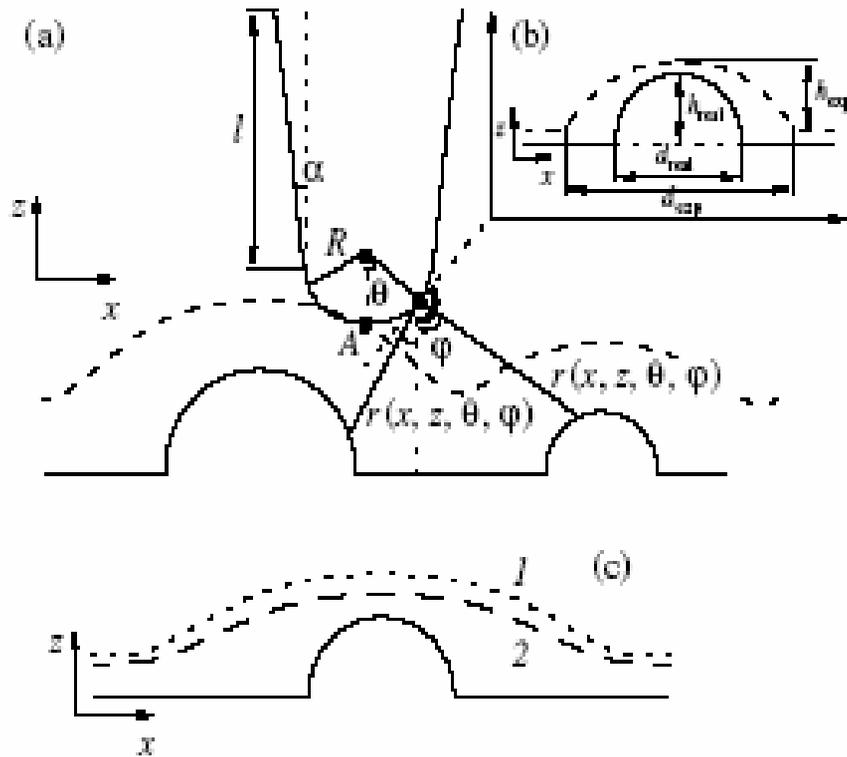
XANES – X-ray absorption near edge structure (спектроскопия структуры рентгеновского поглощения вблизи порога поглощения)

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

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

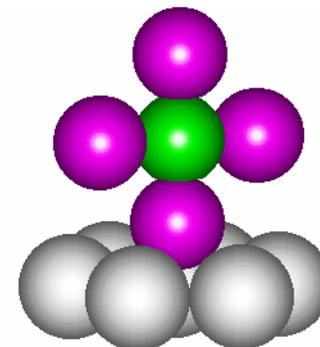
EQCM (EQCN) – electrochemical quartz crystal micro(nano)balance (кварцевое микро- или нановзвешивание)

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



Туннельная спектроскопия:
локальное определение проводимости
в туннельном зазоре

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



Ab Initio Quantum-Chemical Calculations in Electrochemistry

Marc T. M. Koper

Кластерные модели электрода

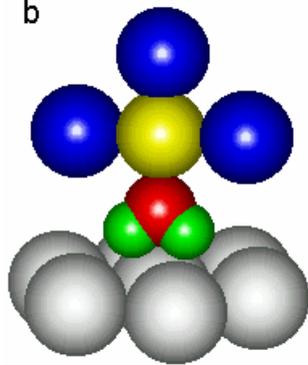
Моделирование заряда и потенциала металла

Моделирование хемосорбции на заряженной поверхности

Моделирование адсорбции и диссоциативной адсорбции воды

Ab initio моделирование электродных реакций

b



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