

Электрохимические методы определения истинной поверхности дисперсных материалов

Геометрическая и истинная поверхности

Однородность поверхности

Фактор шероховатости

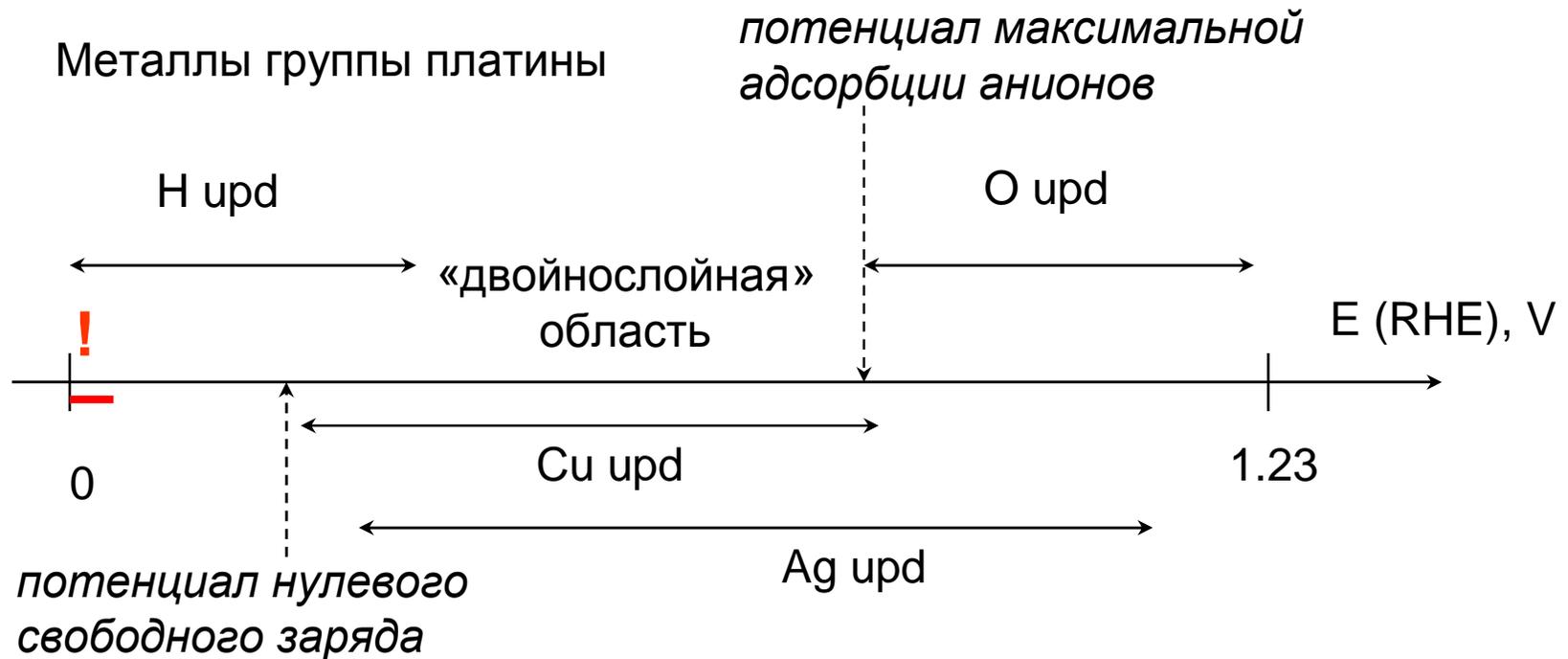
Методы, основанные на обратимой и необратимой адсорбции

Пористость

Дисперсные материалы на носителях

Композиционные материалы

Методы, основанные на обратимой адсорбции адатомов



Проблемы:

- перекрывание двух upd откликов
- параллельный фарадеевский процесс
- соадсорбция с ионами («double layer» contribution)
- интеркаляция водорода (Pd)
- сплавообразование

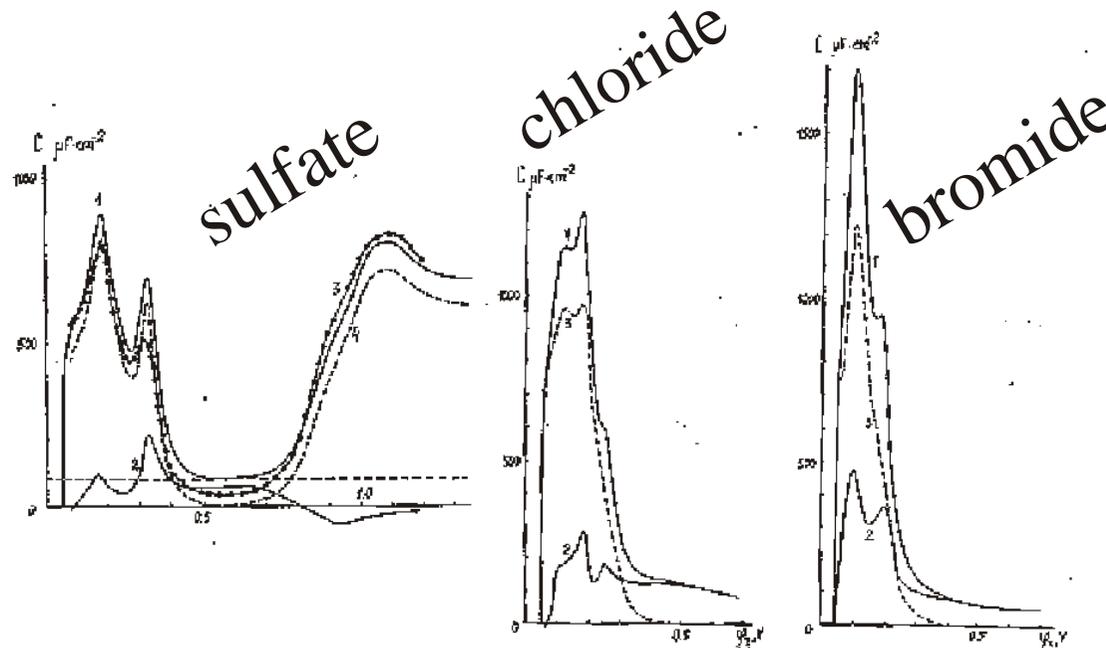
Определение истинной поверхности:
H upd: $\sim 210 \mu\text{C}/\text{cm}^2$; Cu upd: $\sim 420 \mu\text{C}/\text{cm}^2$
Величины - только для поликристаллической платины!

Equilibrium double-layer capacity

$$q_f = f(E(\text{RHE}), A_{\text{H}})$$

$$C_f = \left(\frac{\partial q_f}{\partial E(\text{RHE})} \right)_{\mu_{\text{H}^+}} = \underbrace{\left(\frac{\partial q_f}{\partial E(\text{RHE})} \right)_{A_{\text{H}}, \mu_{\text{H}^+}}}_{\text{“true DL capacity”} > 0} + \underbrace{\left(\frac{\partial q_f}{\partial A_{\text{H}}} \right)_{E(\text{RHE})}}_{< 0} * \underbrace{\left(\frac{\partial A_{\text{H}}}{\partial E(\text{RHE})} \right)_{\mu_{\text{H}^+}}}_{< 0}$$

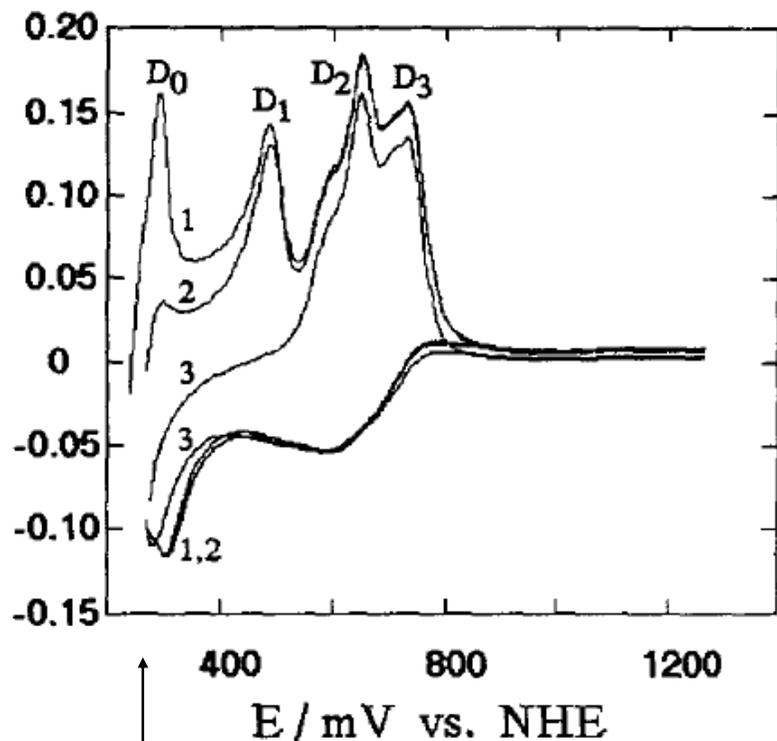
C_f can become
negative



O.A.Petrij,
A.N.Frumkin,
Topics in Pure and
Appl. Electrochem., SAEST, Karaikudi, India, 1975.

Неравновесная емкость (из импеданса) – тоже дает
два максимума в водородной области, но не

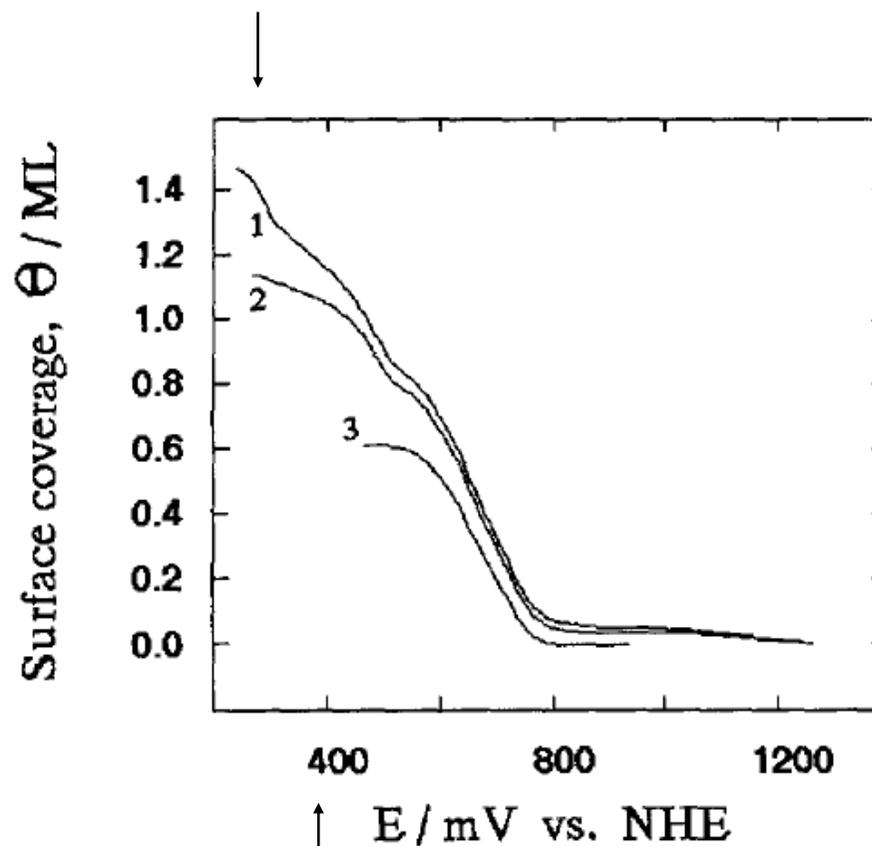
Адатымы меди



Образование
Cu⁺

Выбор катодного предела

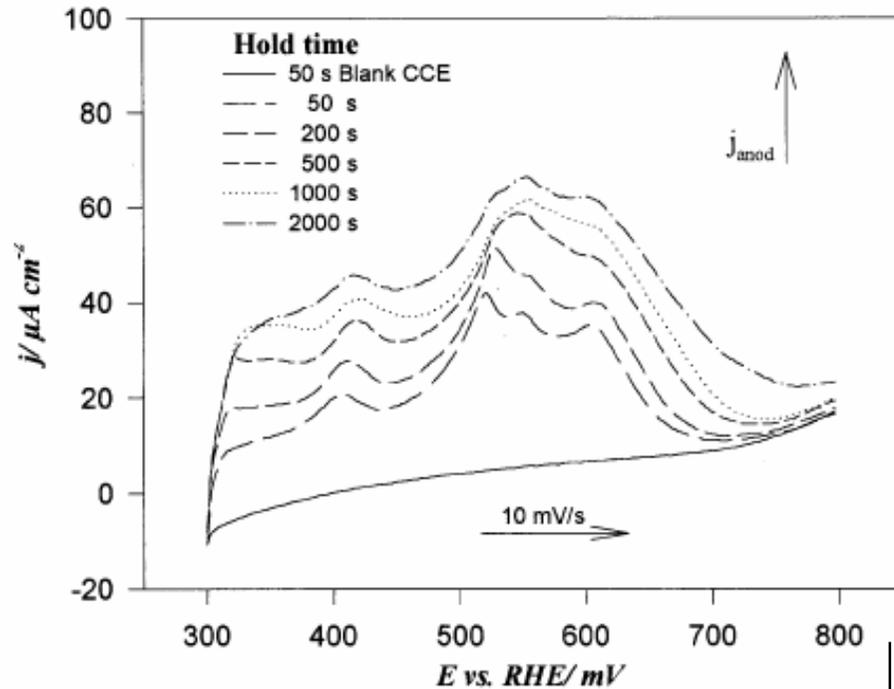
Переоценка поверхности
из-за вклада окисления Cu⁺



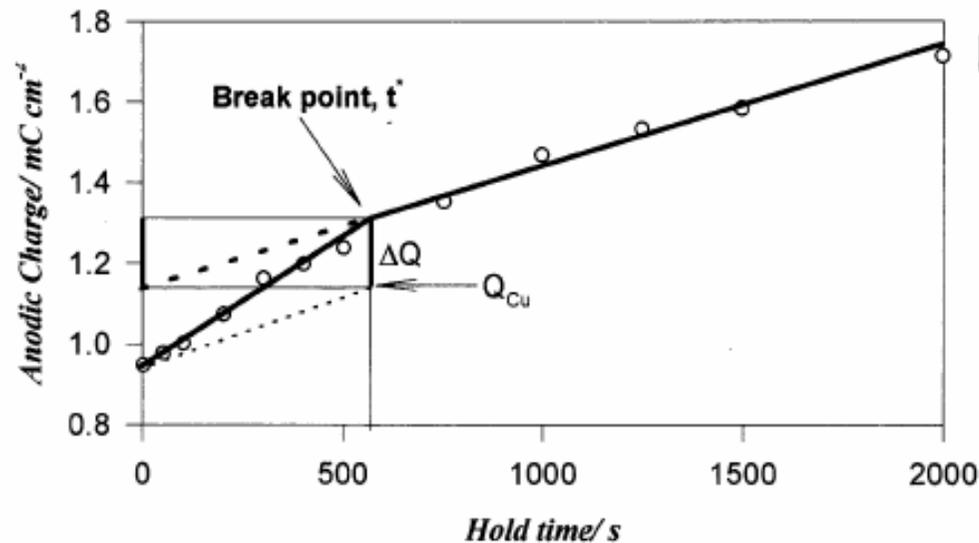
Недооценка
поверхности
из-за соадсорбции анионов

Адаптомы меди

Разделение вкладов Cu-upd и Cu^+



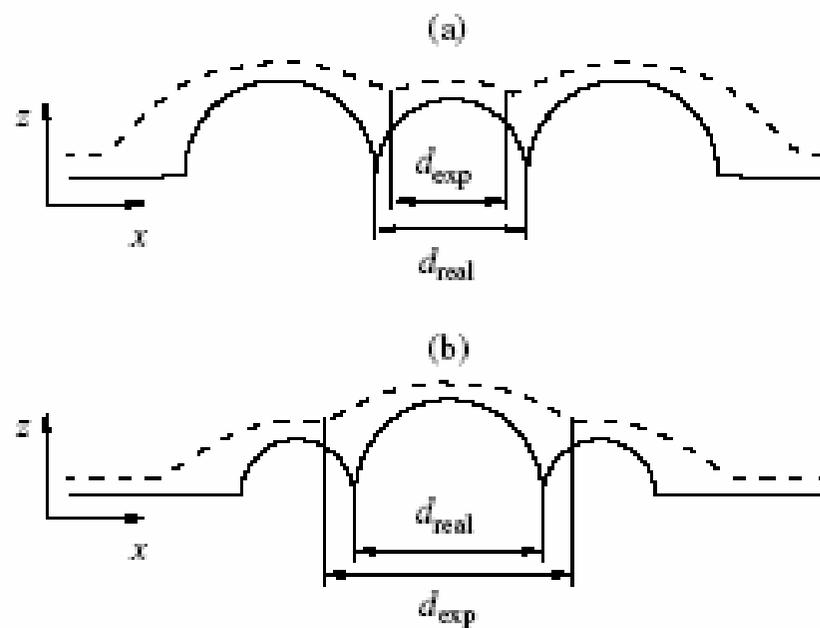
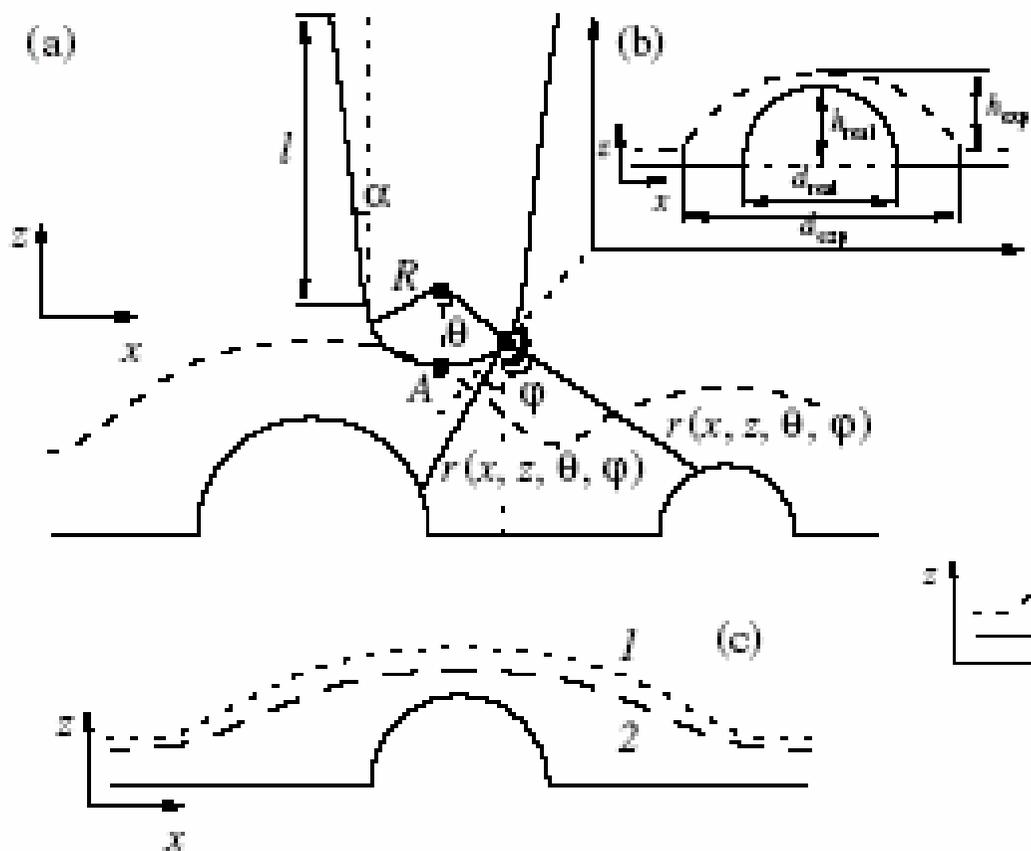
← Варьирование времени адсорбции



Обязательный тест:

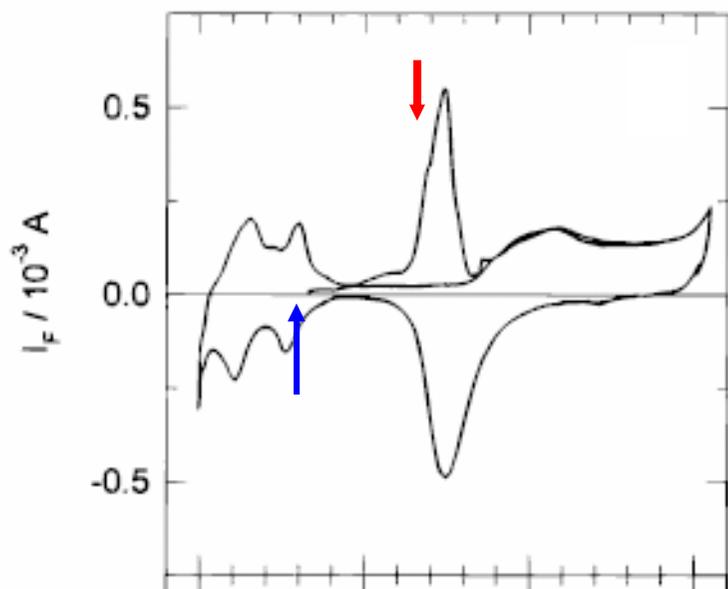
пропорциональность заряда
и скорости развертки

Уточнение по СТМ- и АСМ-
визуализации
НО: искажения
(неидеальность зонда)



1. Размеры изолированных частиц завышены.
2. В ансамблях размер малых частиц занижен, больших – завышен.
3. Для монодисперсных материалов – ОК.

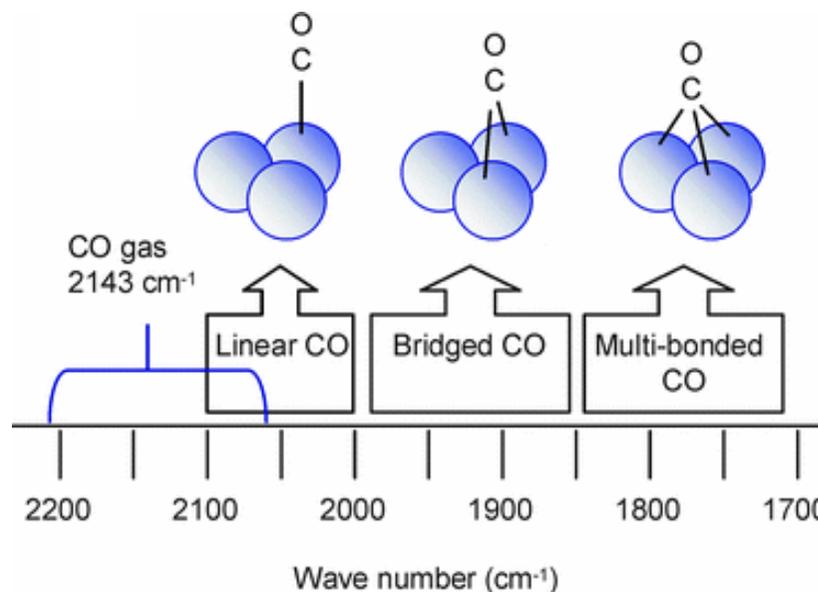
Методы, основанные на необратимой адсорбции



Монооксид углерода

1. Насыщение раствора CO, адсорбция монослоя. $\sim 0.1 - 0.2$ В (RHE).
2. Десорбция в первом цикле.
3. Проверка полноты десорбции во втором цикле.

Заполнения: э/х			ИК	г/ф
Pt(111)	H ₂ SO ₄	0.64		0.71°
	HClO ₄	0.67	0.6	
Pt(100)	H ₂ SO ₄	0.82		0.75 ^p
	HClO ₄	0.83	0.85	
Pt(110)	H ₂ SO ₄	0.82		
	H ₂ SO ₄	0.98 ^k		
	HClO ₄	0.99 ^k	1.1	1.0 ^q
Rh(100)	H ₂ SO ₄	0.77	0.75	0.75 ^r
Rh(110)	H ₂ SO ₄	1.02	1.05	1.0 ^s
Ir(111)	HClO ₄	0.62	0.64 ^l	0.7 ^t
Ir(100)	HClO ₄	0.66	0.65 ^m	
Ir(110)	HClO ₄	1.07	1.0 ⁿ	1.0 ^u



Порометрия
БЭТ

XRD
SEM
TEM

Электрохимически
активная поверхность

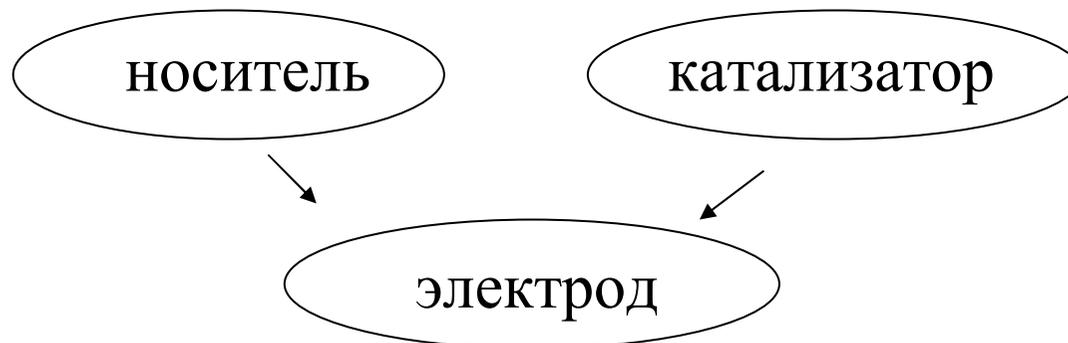
~~Redox~~

«Двойнослойная»
емкость

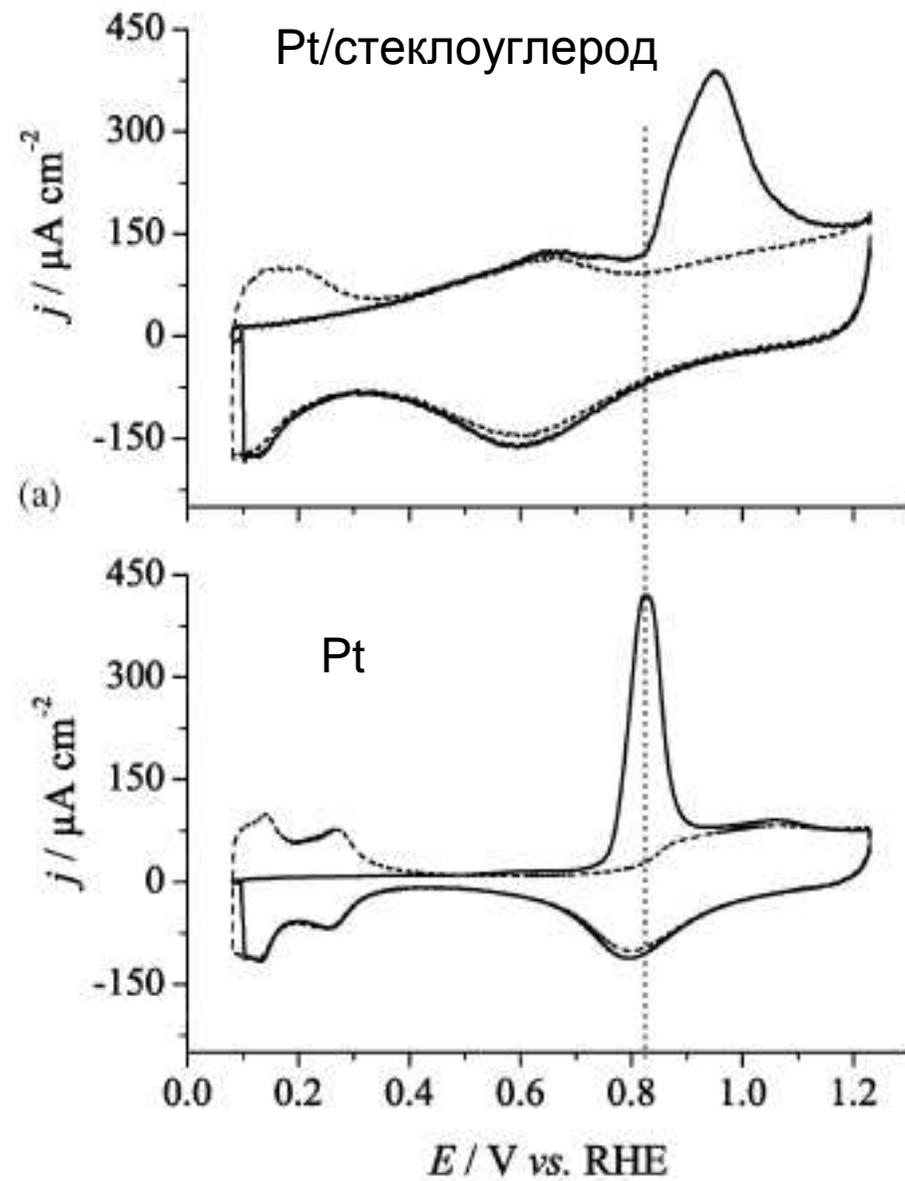
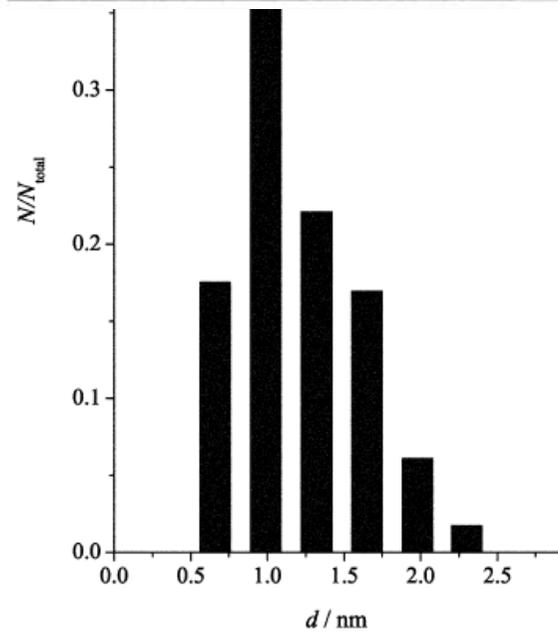
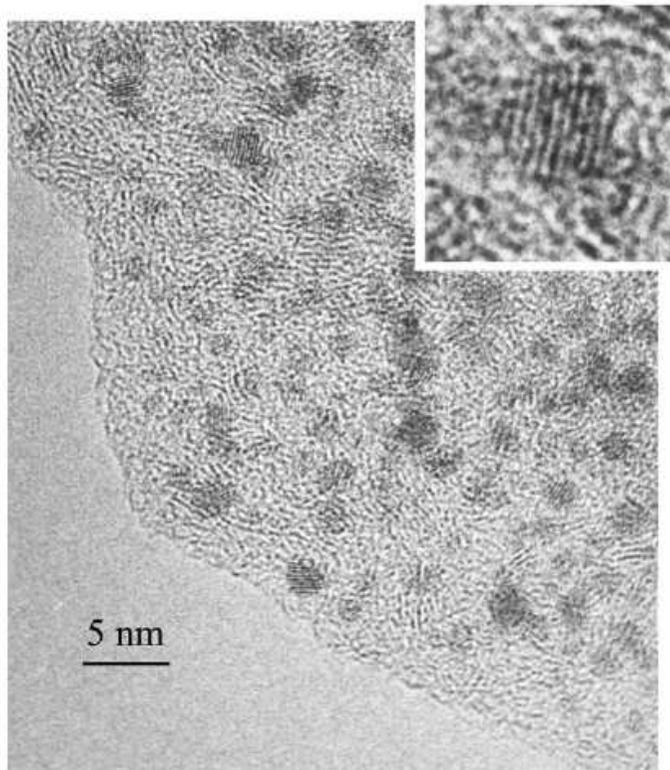
CO

H

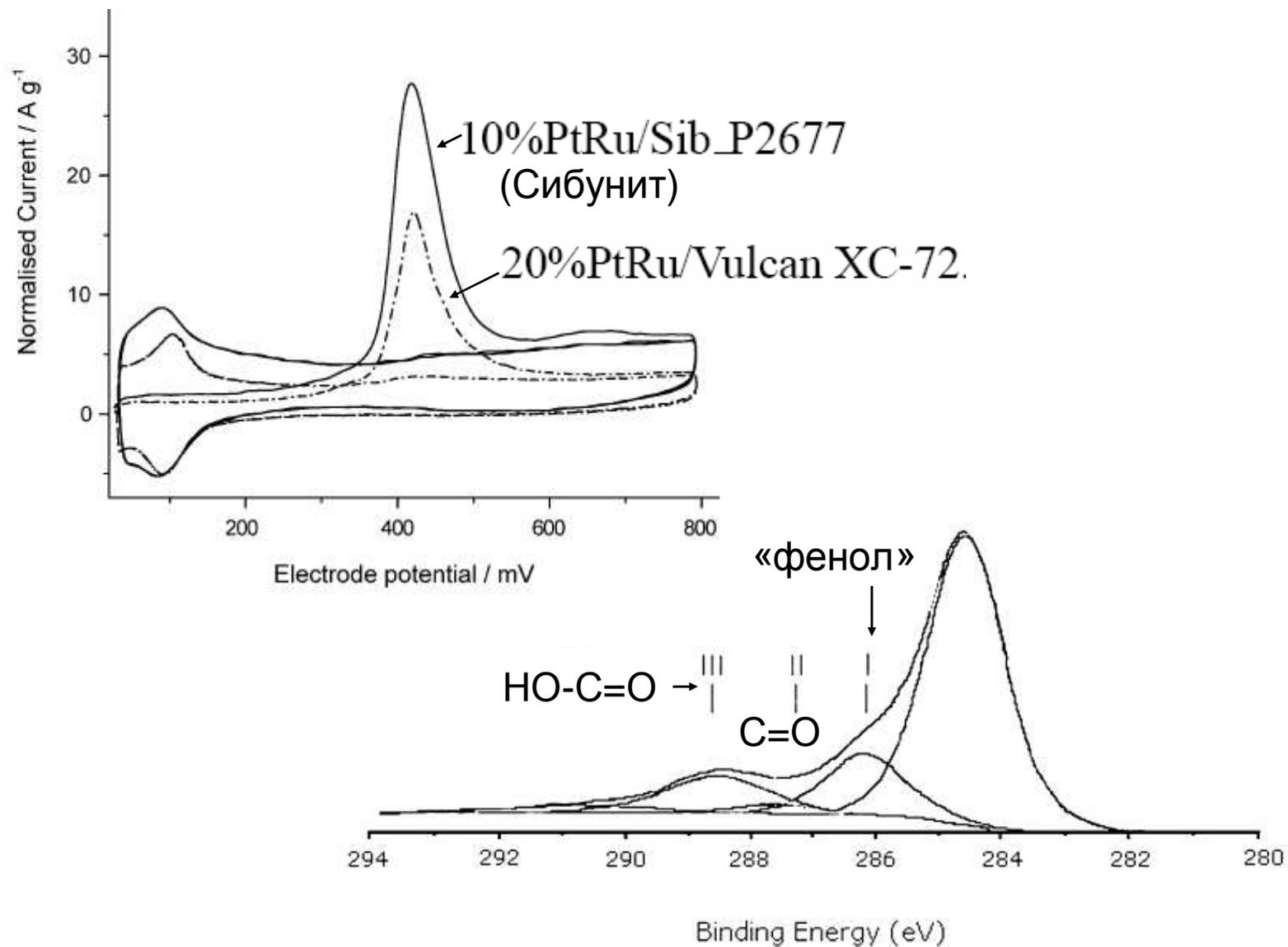
UPD
металлов



Гладкий носитель

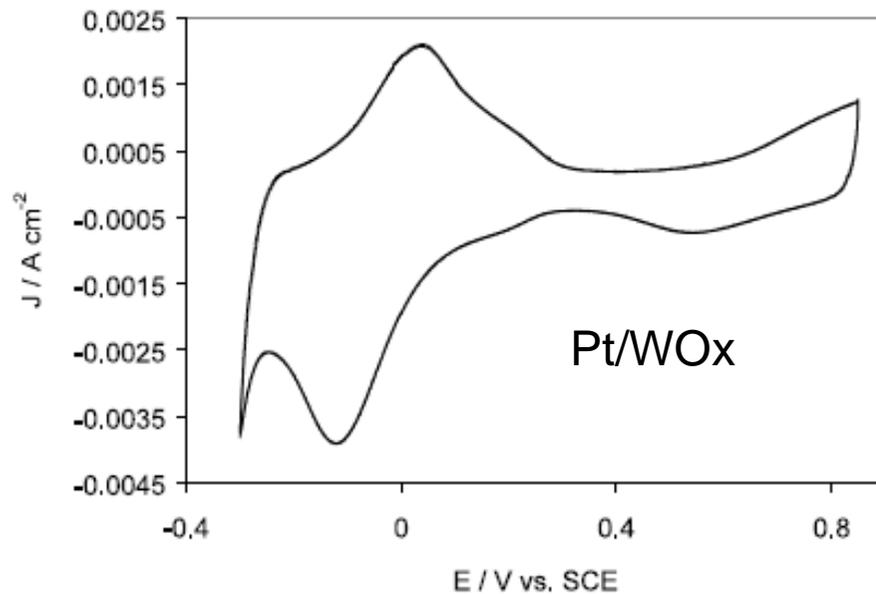
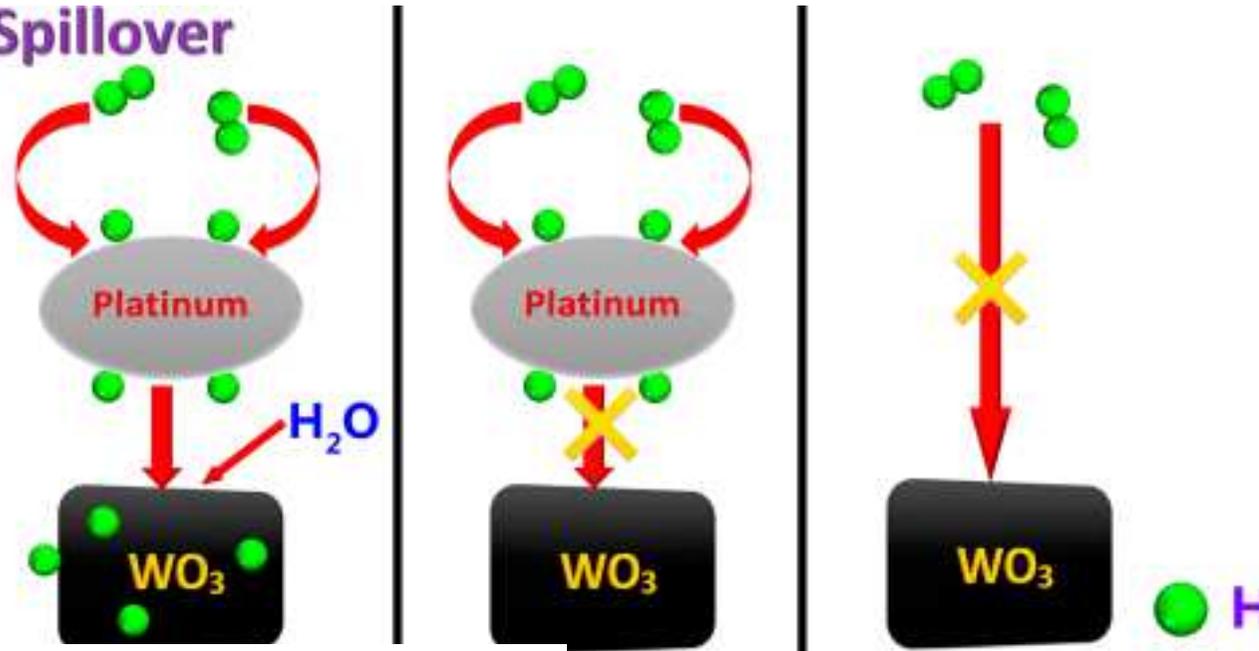


Дисперсный носитель (возможен спилловер)

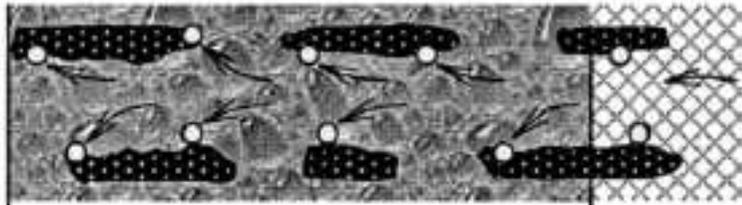


Классический спилловер

H Spillover



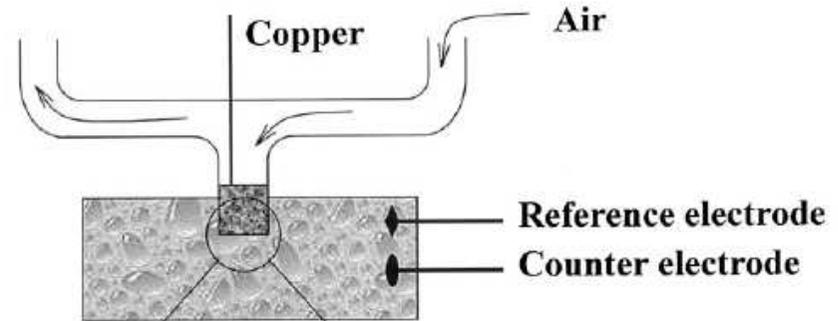
Диагностика – скорость развертки



-  - Electrolyte
-  - Graphite
-  - Methyl-silicate matrix
-  - Pd particles

Композиционные материалы,

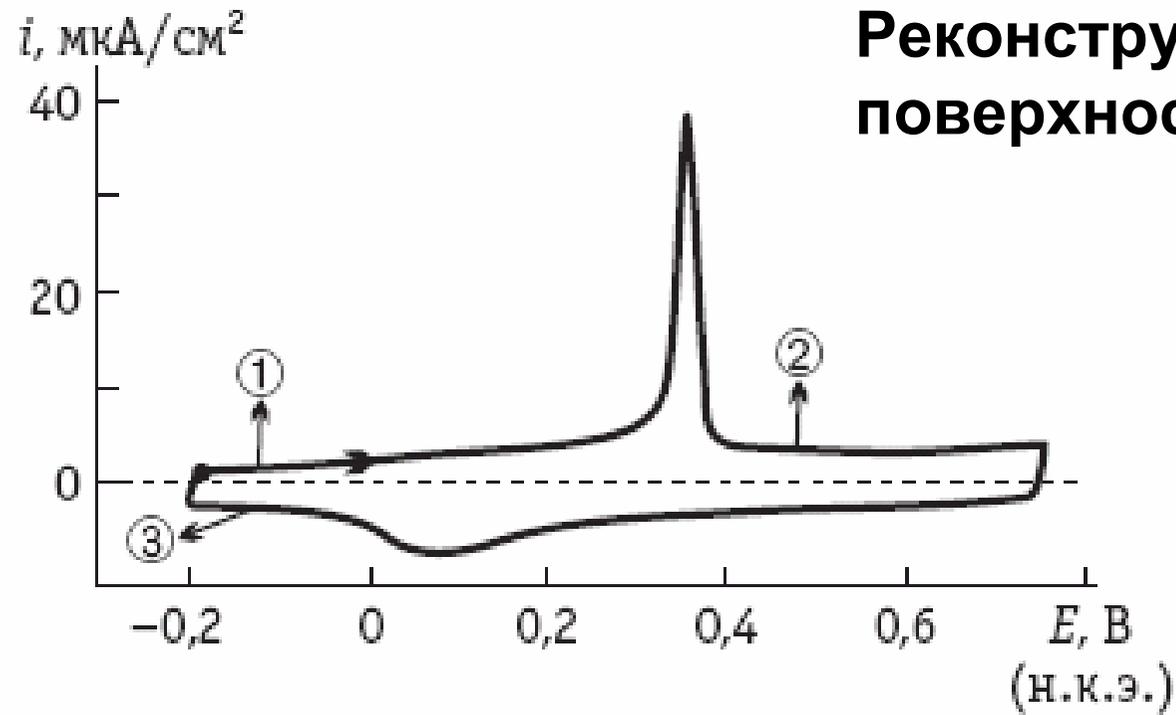
погрешность 7 – 10%



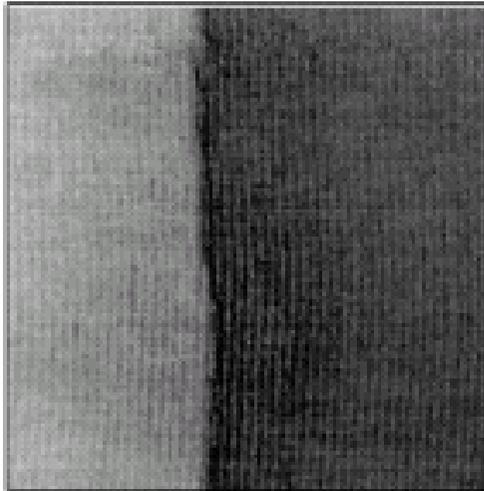
Поверхность Pd, см²/ см² геом.

Мас.% Pd	по кислороду	по меди
0.1	0.120 ± 0.015	0.100 ± 0.014
0.2	0.270 ± 0.030	0.230 ± 0.020
0.6	0.950 ± 0.095	0.905 ± 0.080
1.2	2.790 ± 0.280	2.670 ± 0.180

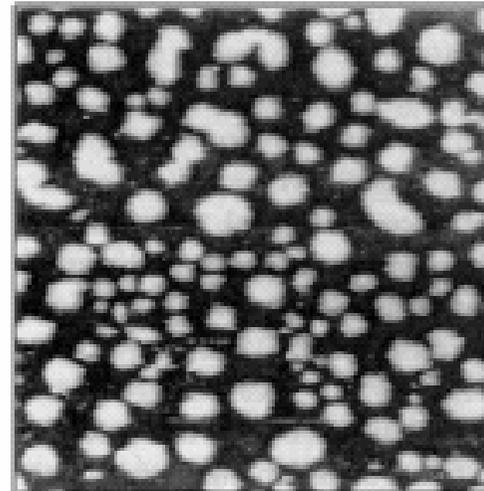
Реконструкция поверхности



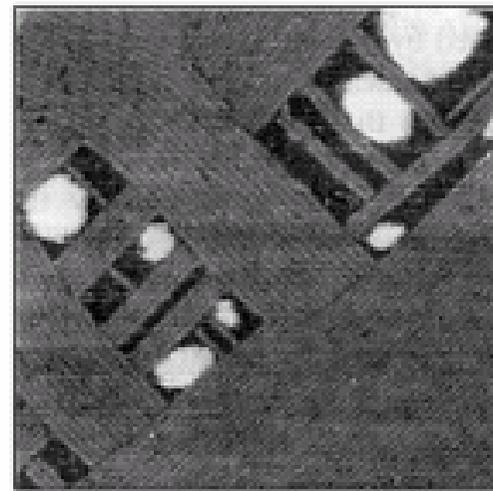
1 63 нм × 63 нм

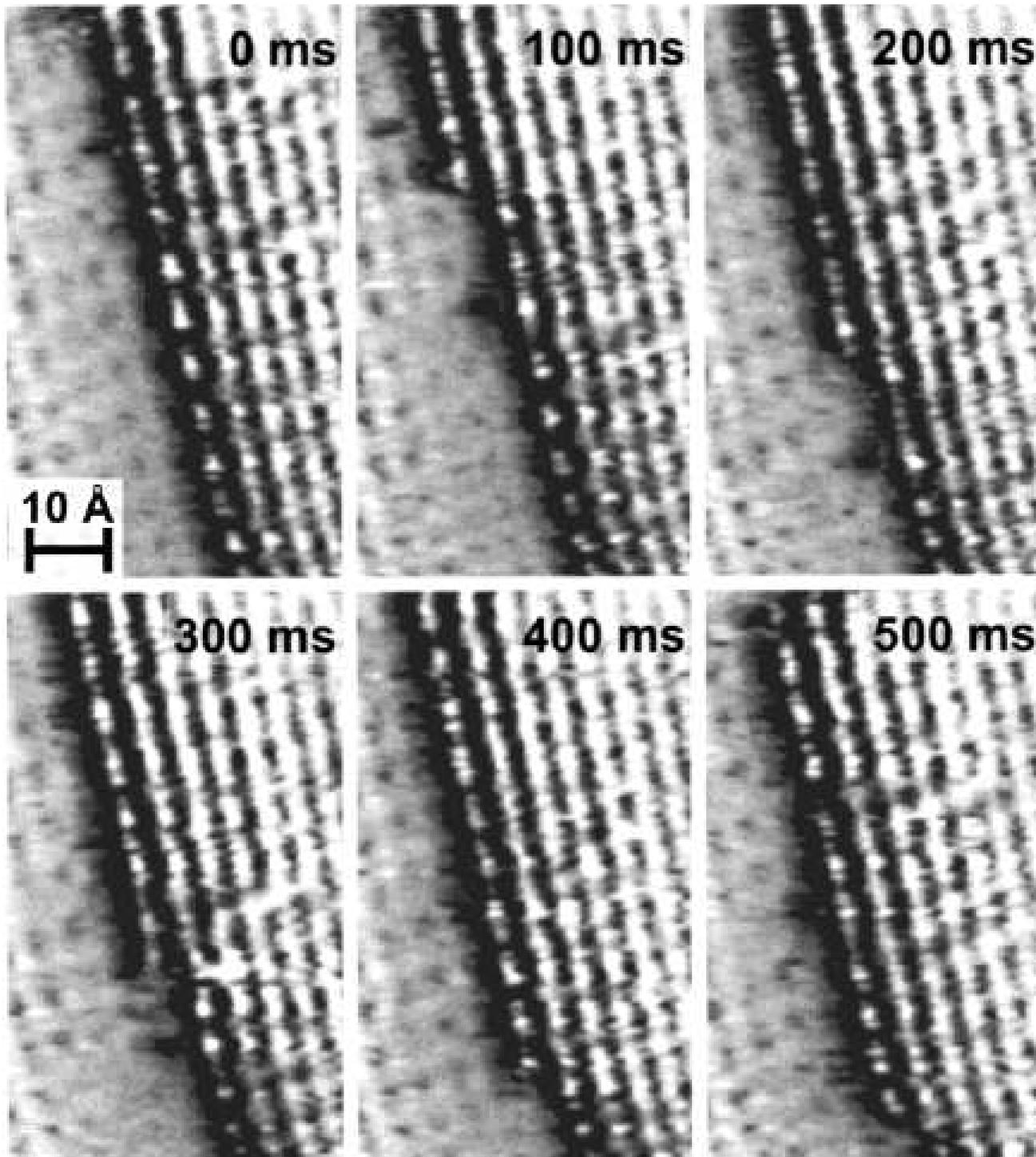


2 84 нм × 84 нм



3 92 нм × 92 нм



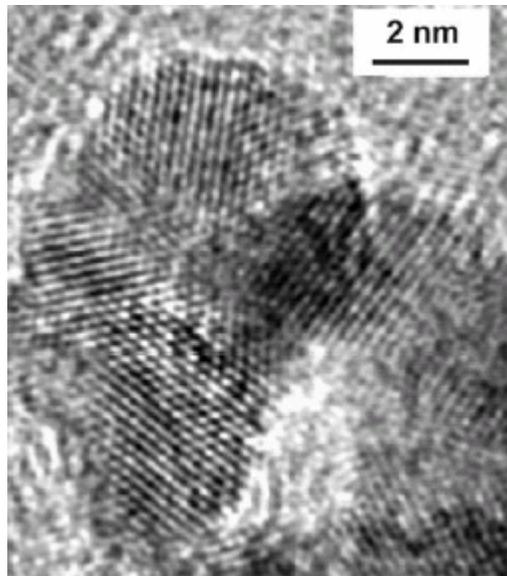
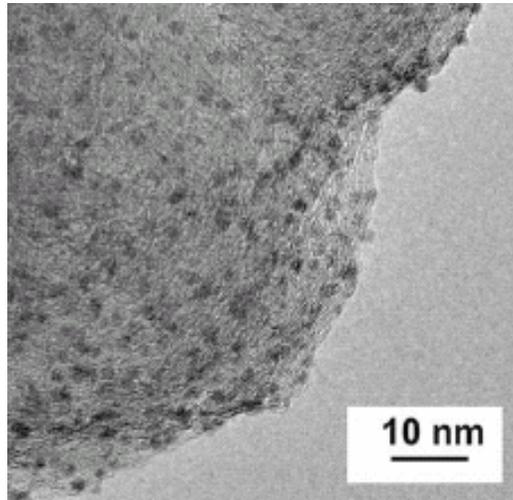


«Видео-СТМ»

**Динамика
поверхности**

Необратимое изменение поверхности

Катализаторы: металлы группы платины и сплавы на их основе



- Срастание частиц
- Старение катализаторов (ageing)
- Растворение катализатора
- Коррозия сажи
- Взаимодействие с мембраной

- Характеристики: удельная поверхность (specific surface area); содержание катализатора (loading)

