

# Электрохимические методы определения истинной поверхности дисперсных материалов

*Геометрическая и истинная поверхности*

*Однородность поверхности*

*Фактор шероховатости*

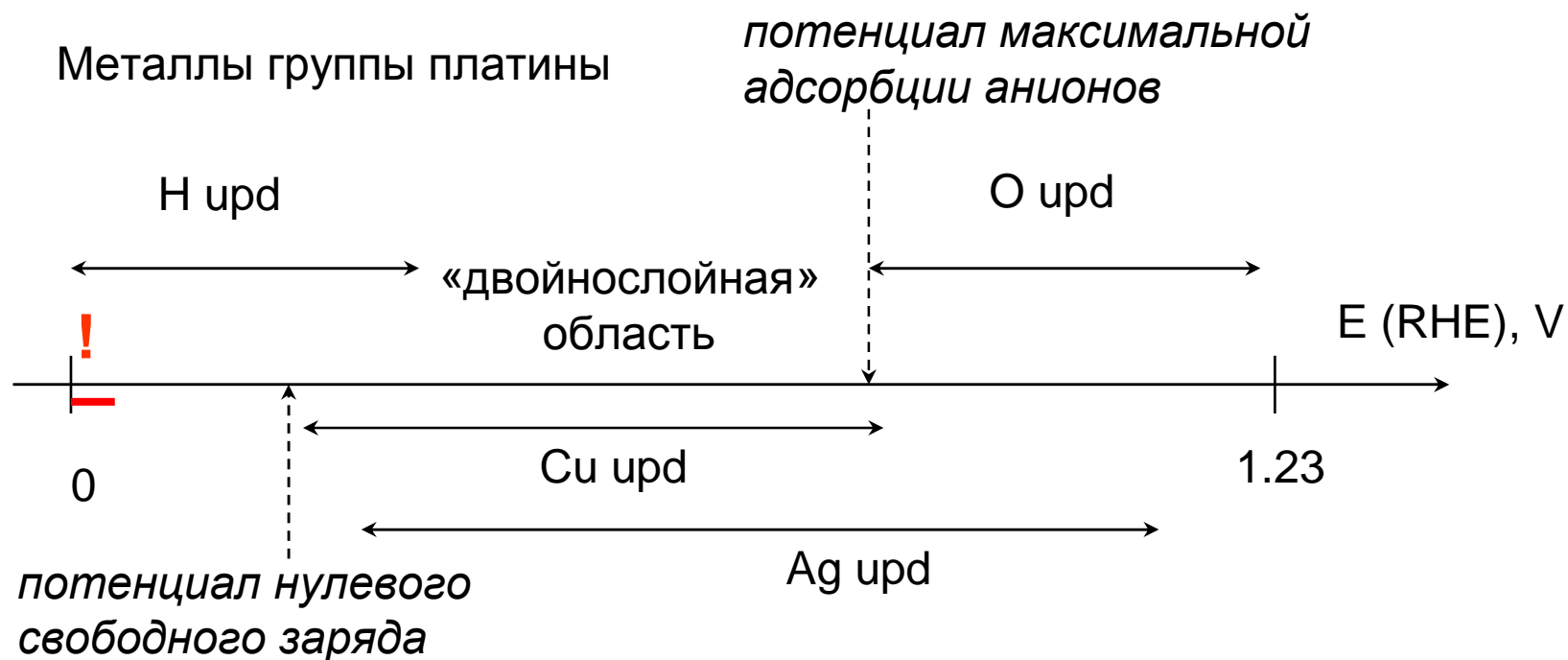
*Методы, основанные на обратимой и необратимой адсорбции*

*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

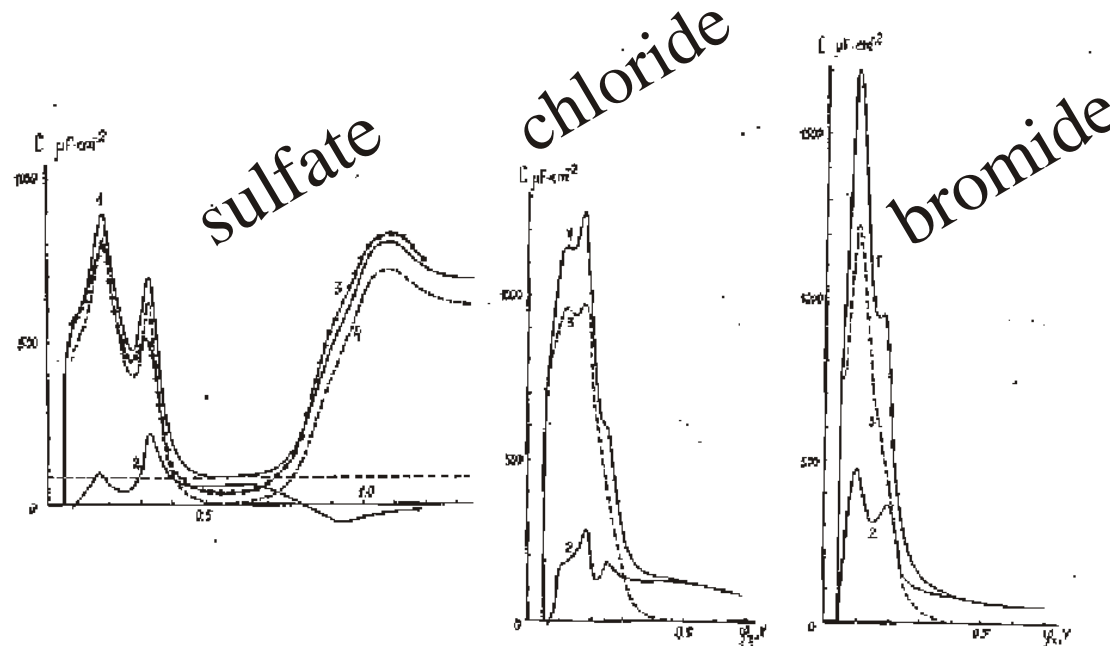
Определение истинной поверхности:  
H upd:  $\sim 210 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ; Cu upd:  $\sim 420 \mu\text{C}/\text{cm}^2$   
Величины - только для поликристаллической платины!

# Equilibrium double-layer capacity

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

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

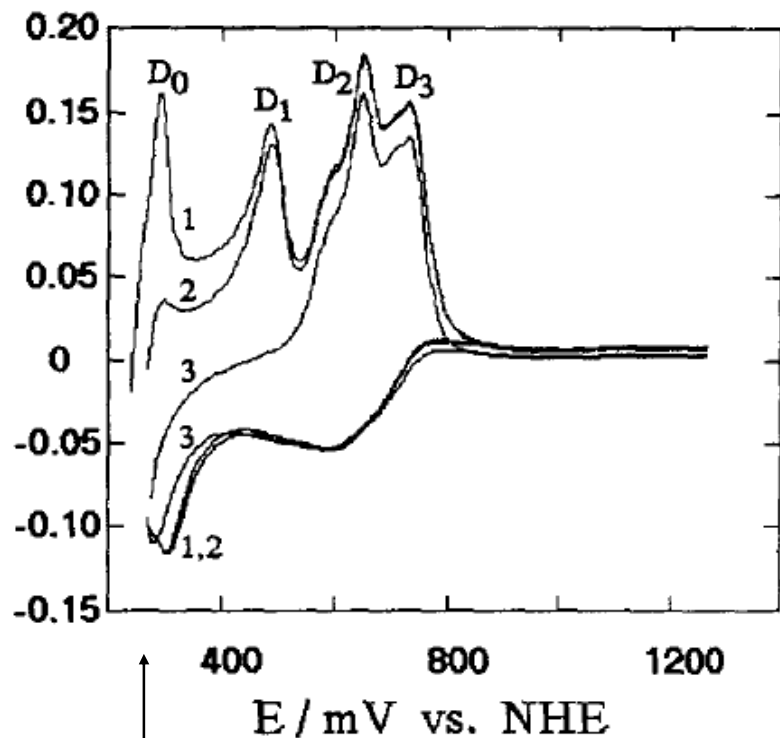
$C_f$  can become  
negative



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

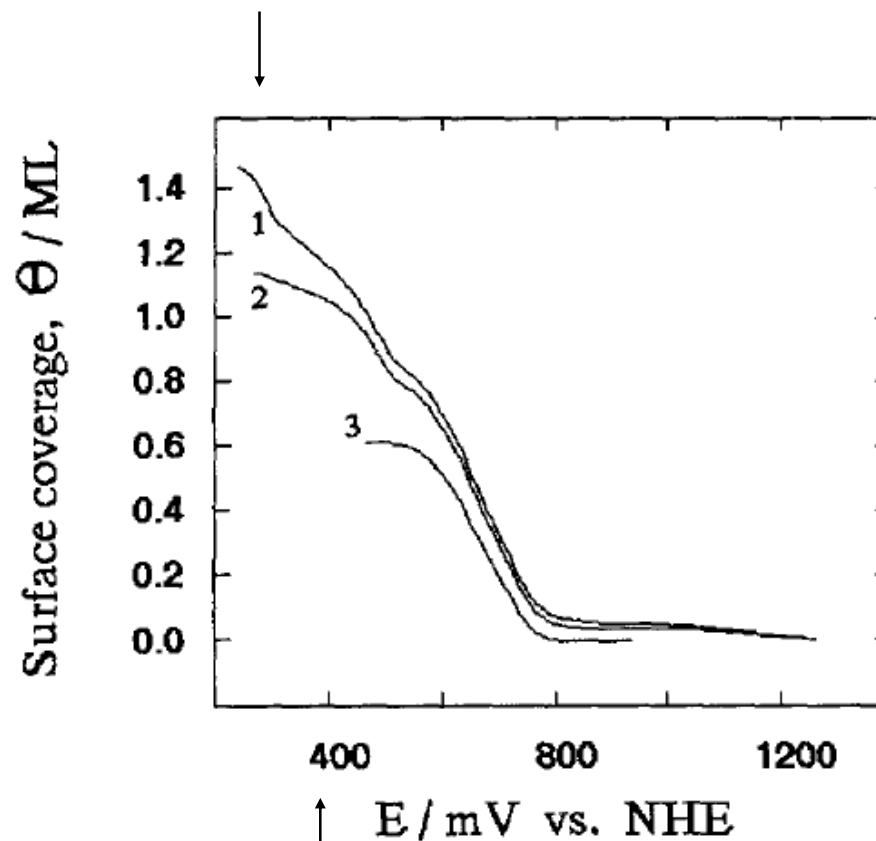
## Адатымы меди



Образование  
Cu<sup>+</sup>

*Выбор катодного предела*

Переоценка поверхности  
из-за вклада окисления Cu<sup>+</sup>

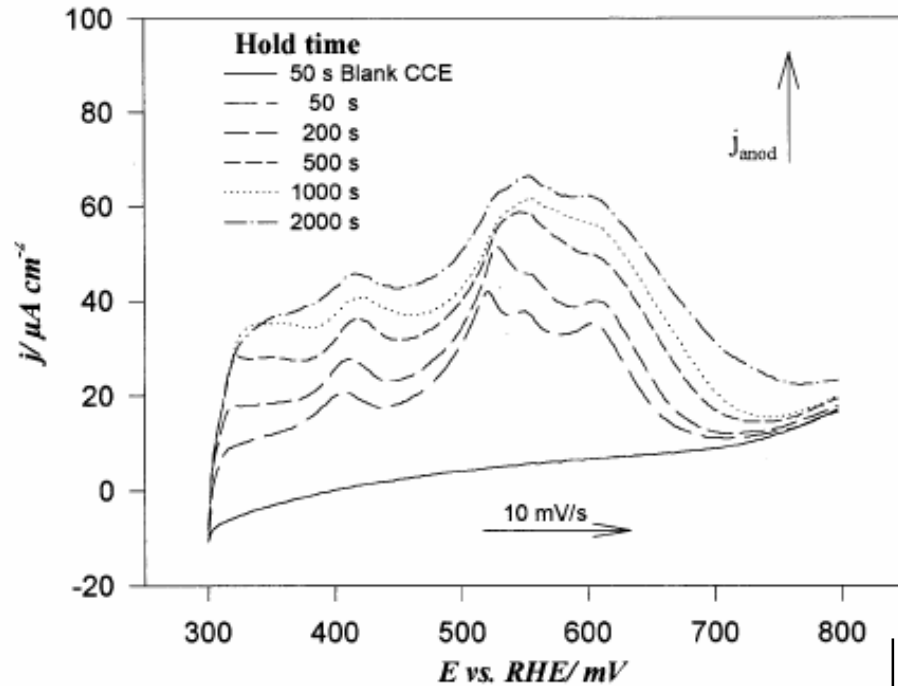


Недооценка  
поверхности

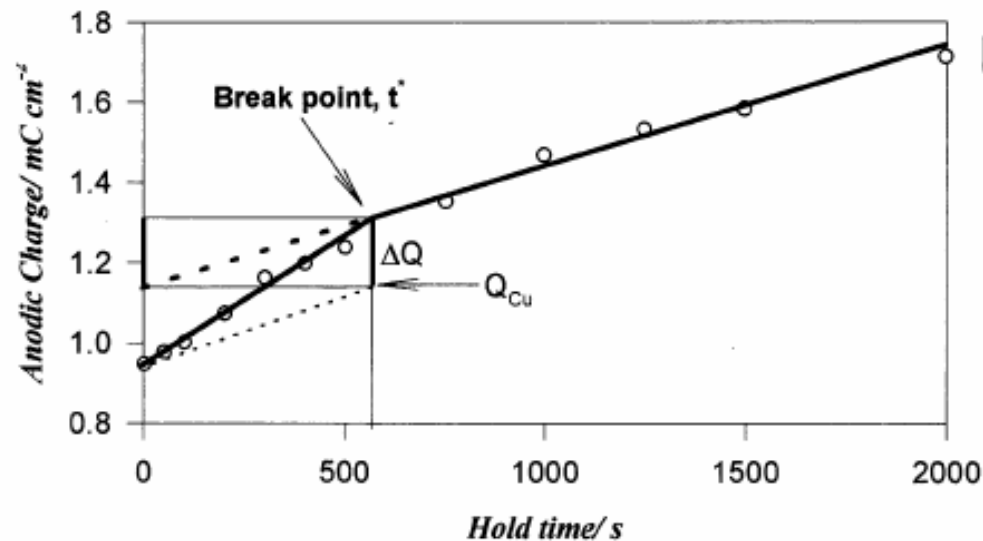
из-за сорбции анионов

# Адатымы меду

## Разделение вкладов $\text{Cu-upd}$ и $\text{Cu}^+$



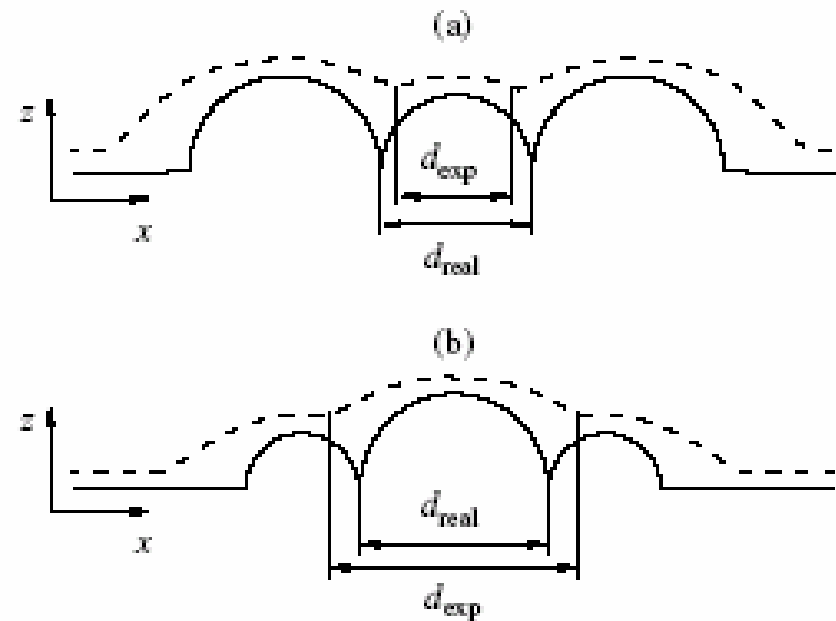
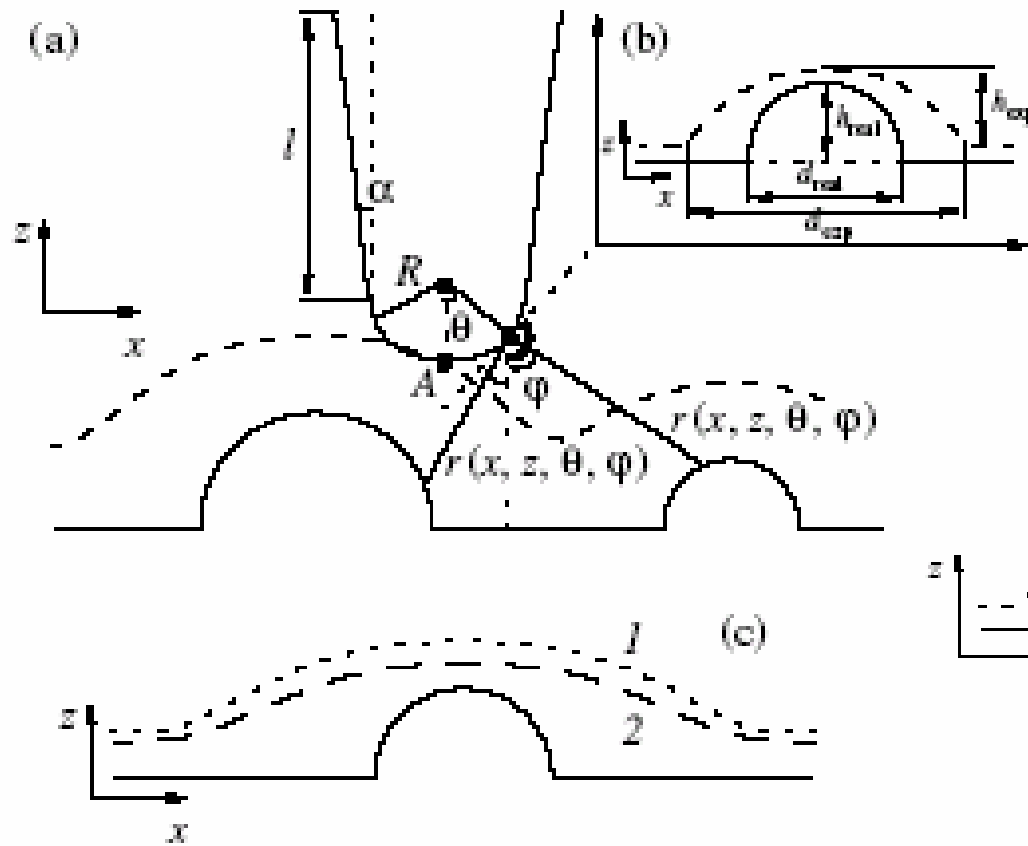
← Варьирование времени адсорбции



Обязательный тест:

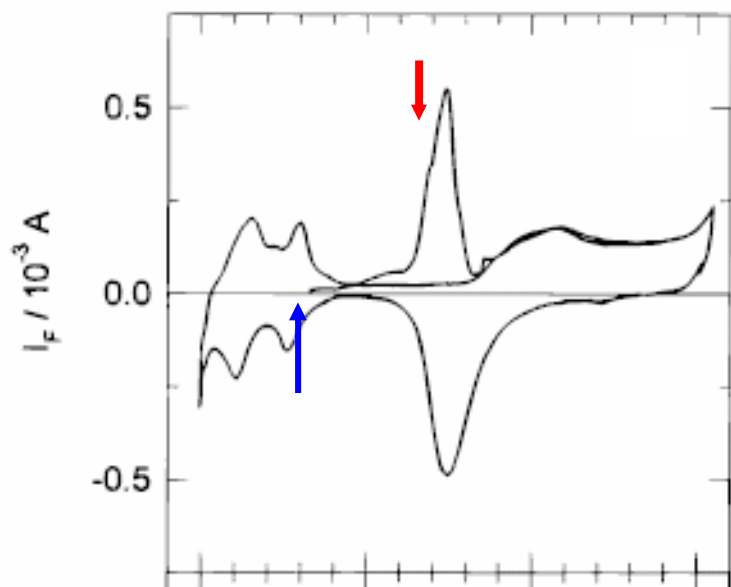
пропорциональность заряда  
и скорости развертки

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.

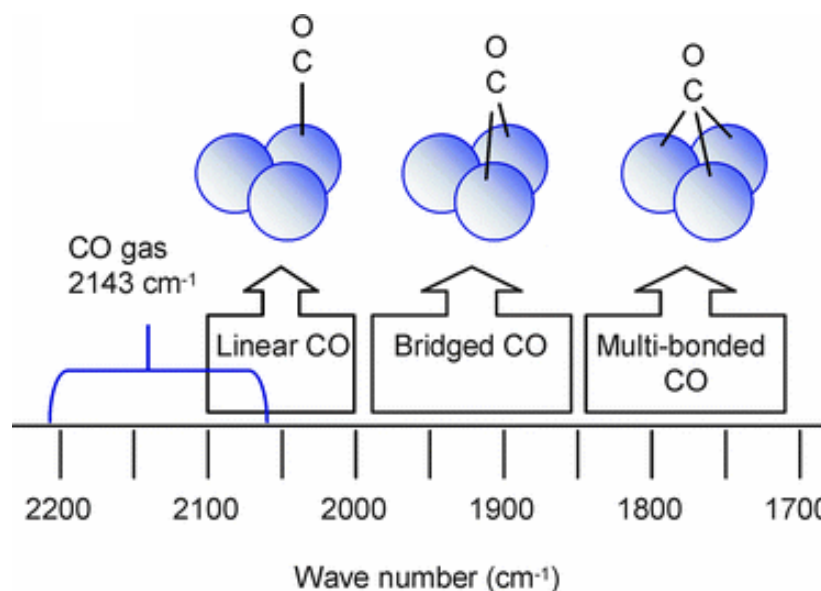
# Методы, основанные на необратимой адсорбции



## 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 <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.64		0.71°
	HClO <sub>4</sub>	0.67	0.6	
Pt(100)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.82		0.75 <sup>p</sup>
	HClO <sub>4</sub>	0.83	0.85	
Pt(110)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.82		
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.98 <sup>k</sup>		
	HClO <sub>4</sub>	0.99 <sup>k</sup>	1.1	1.0 <sup>q</sup>
Rh(100)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.77	0.75	0.75 <sup>r</sup>
Rh(110)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.02	1.05	1.0 <sup>s</sup>
Ir(111)	HClO <sub>4</sub>	0.62	0.64 <sup>l</sup>	0.7 <sup>t</sup>
Ir(100)	HClO <sub>4</sub>	0.66	0.65 <sup>m</sup>	
Ir(110)	HClO <sub>4</sub>	1.07	1.0 <sup>n</sup>	1.0 <sup>u</sup>



Порометрия  
БЭТ

XRD  
SEM  
TEM

Электрохимически  
активная поверхность

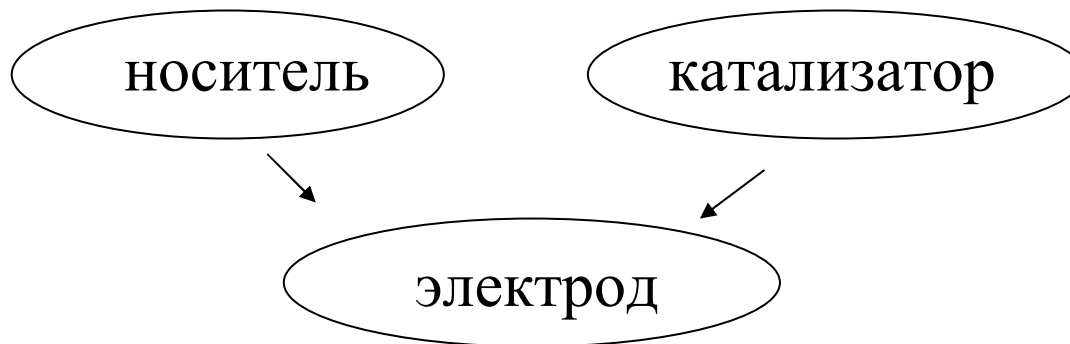
~~Redox~~

«Двойнослойная»  
емкость

CO

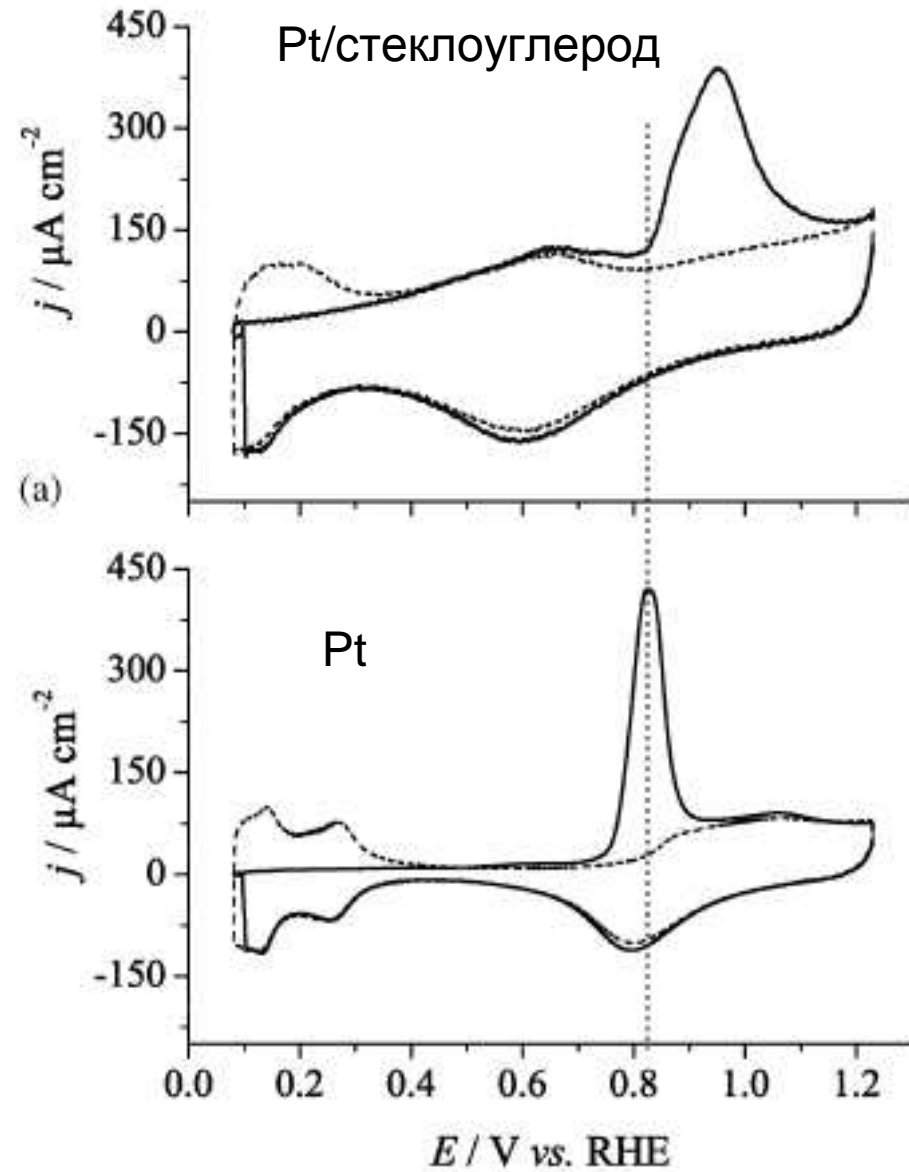
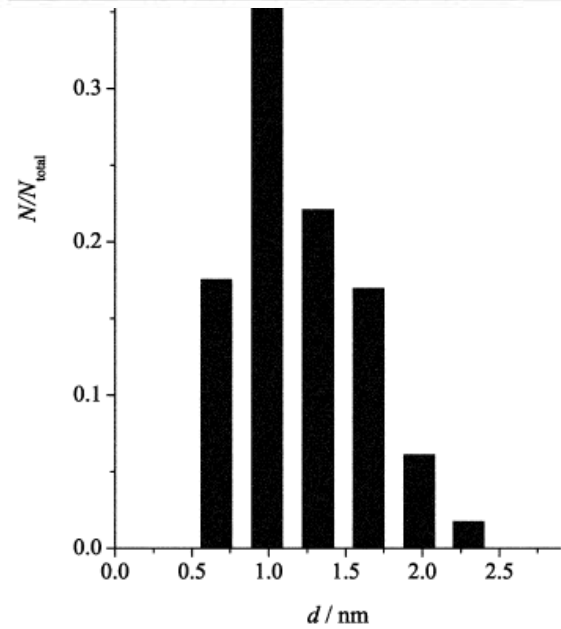
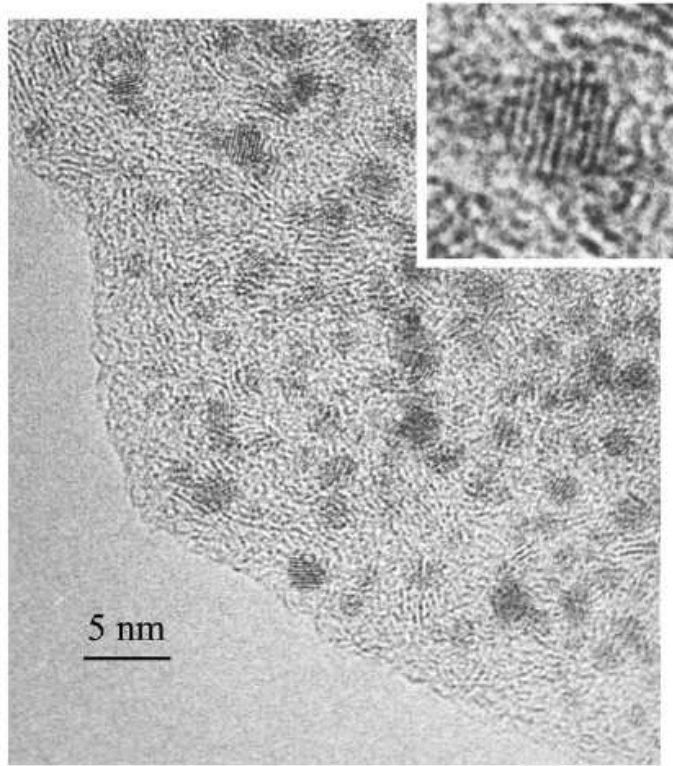
H

UPD  
металлов

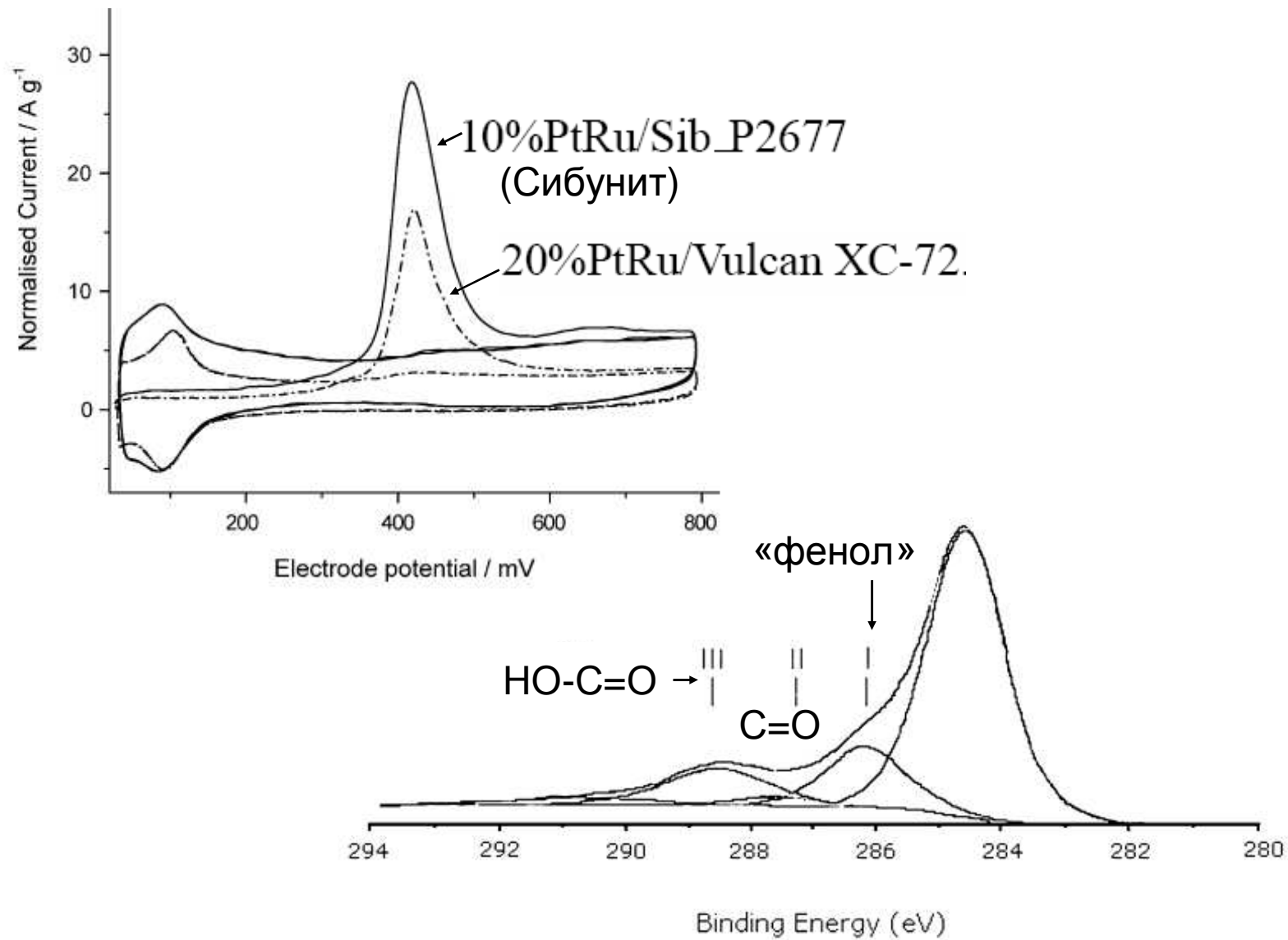




## Гладкий носитель

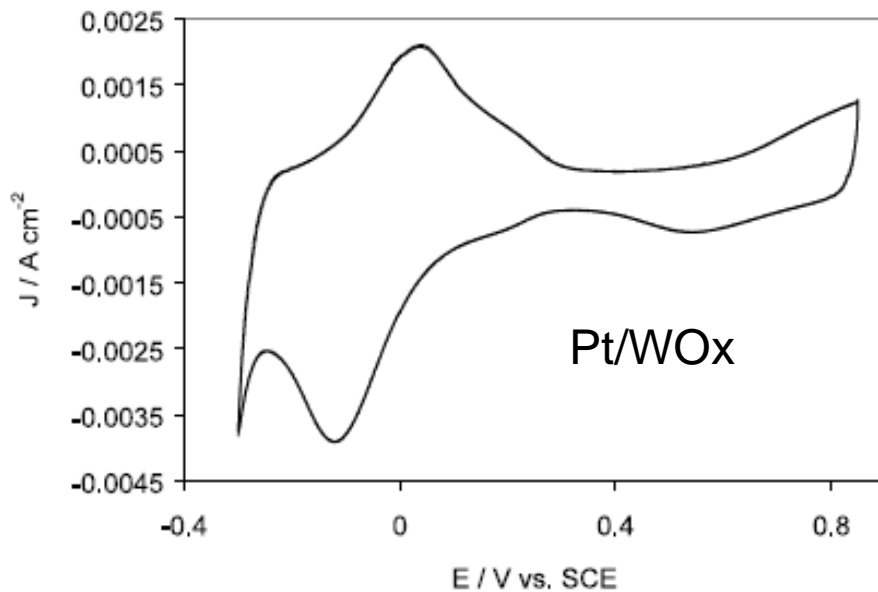
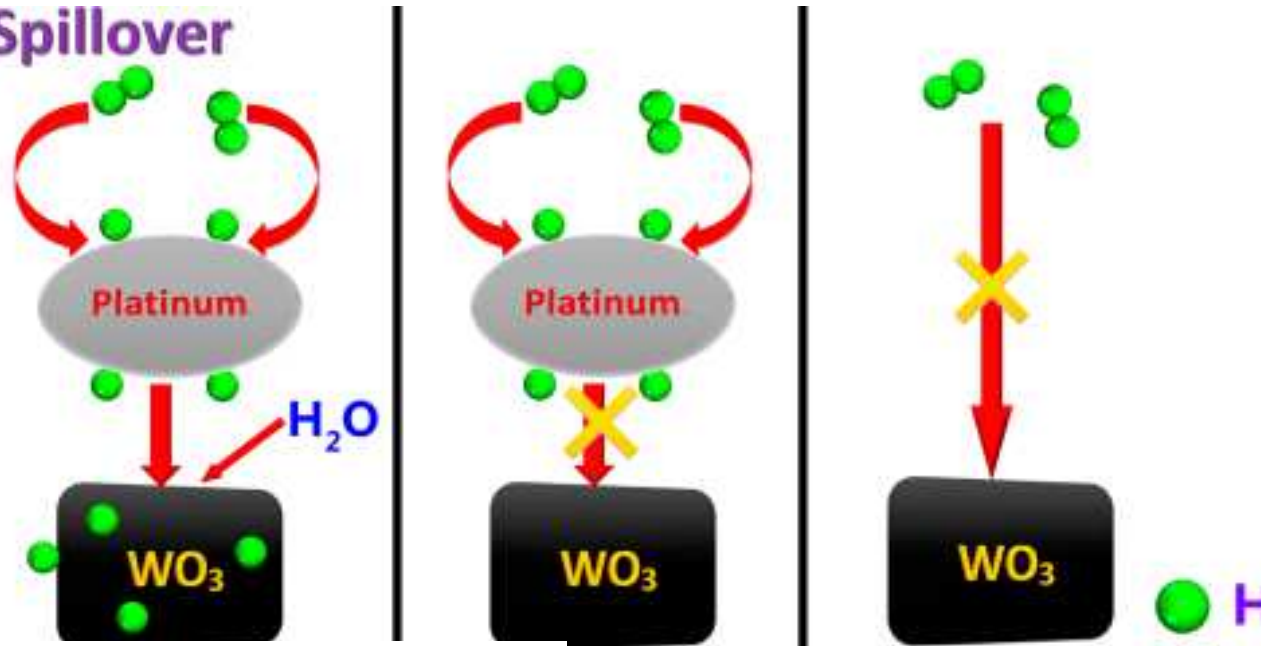


## Дисперсный носитель (возможен спилlover)

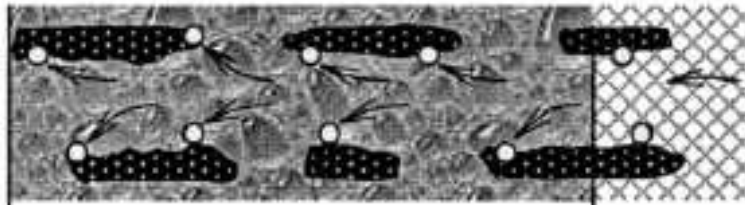






# Классический спилловер

H Spillover

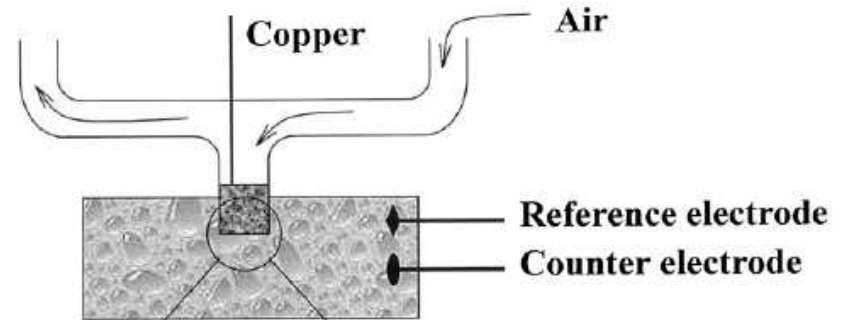


Диагностика – скорость развертки



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

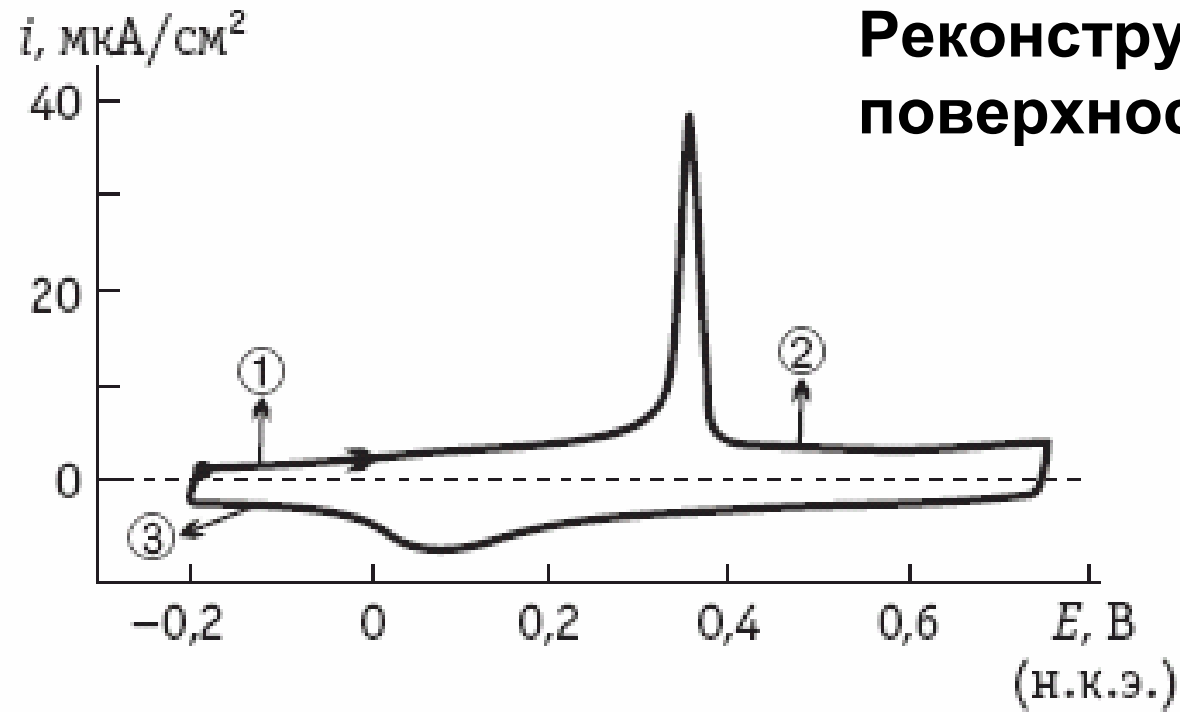
**Композиционные материалы,**  
погрешность 7 – 10%



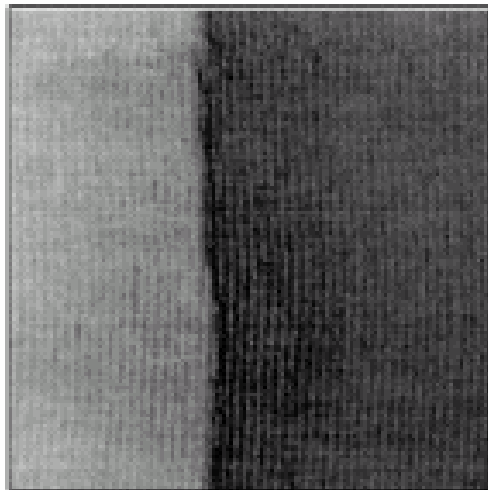
Поверхность Pd, см<sup>2</sup>/ см<sup>2</sup> геом.

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

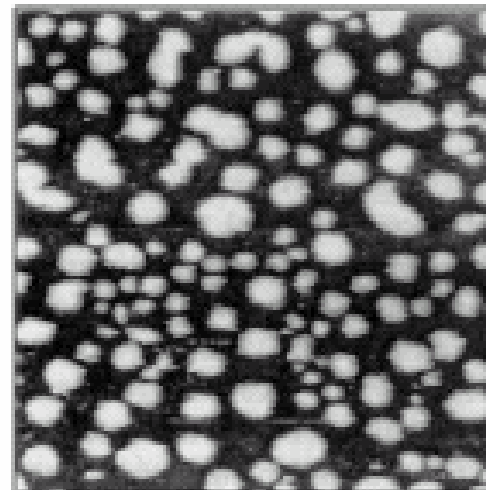
## Реконструкция поверхности



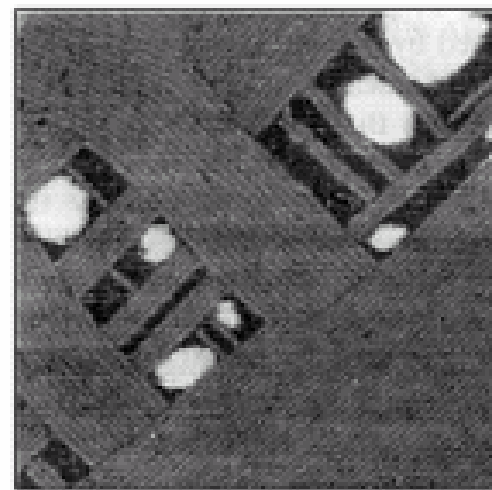
**1** 63 нм × 63 нм

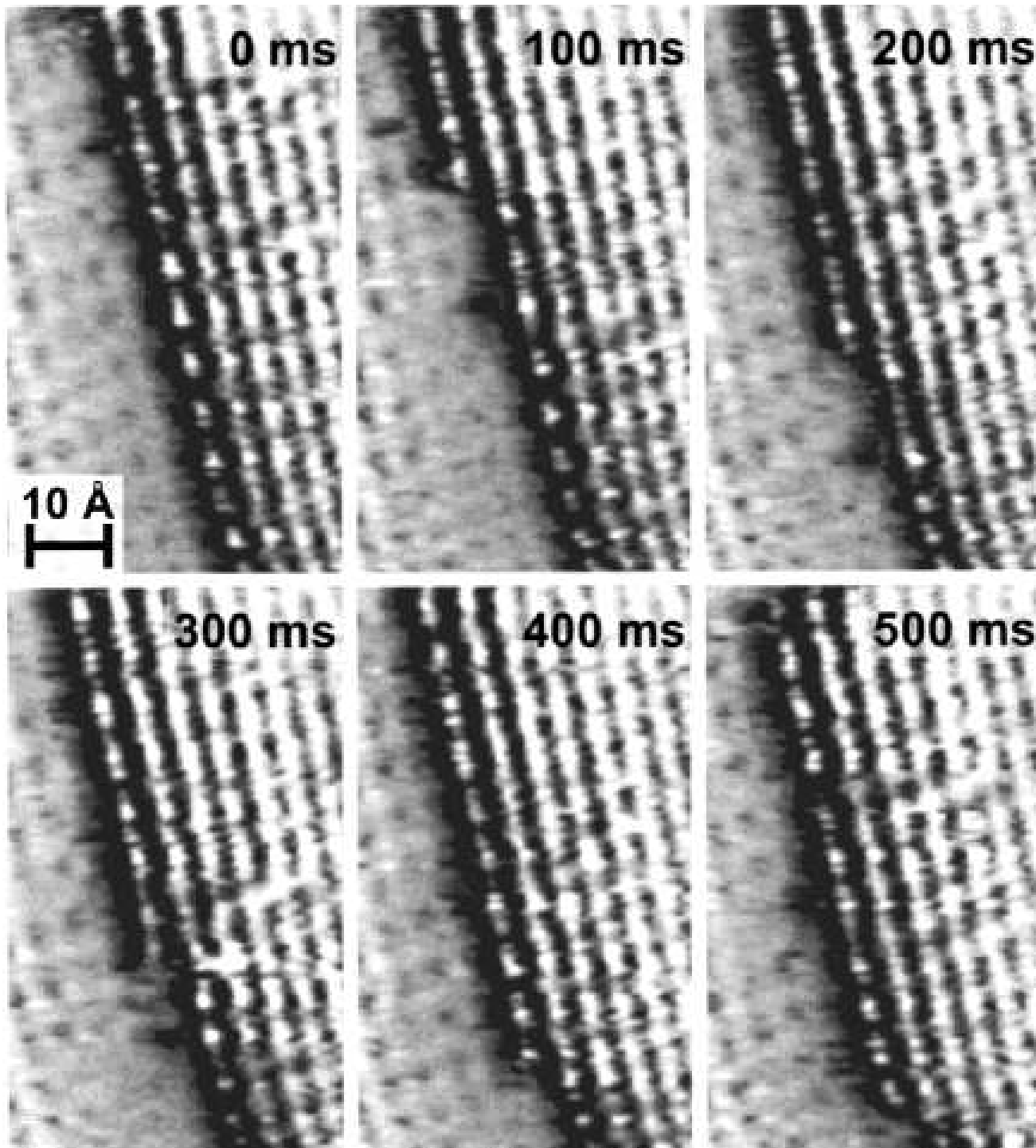


**2** 84 нм × 84 нм



**3** 92 нм × 92 нм



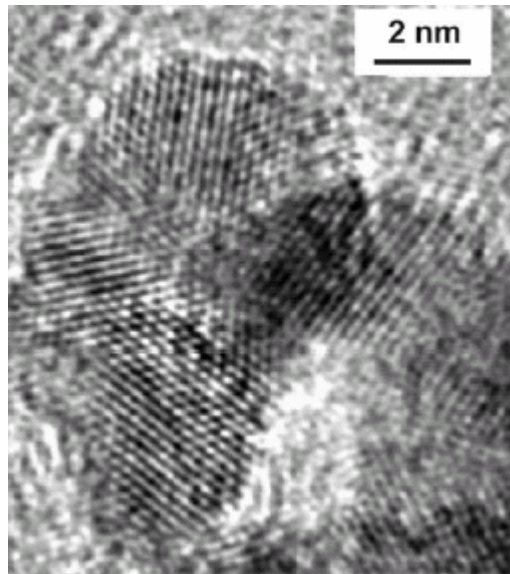
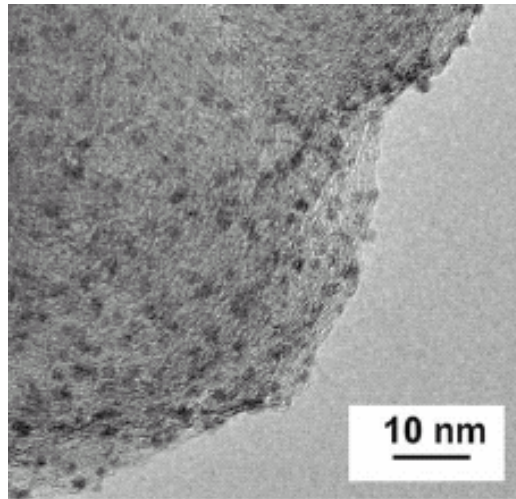


*«Видео-СТМ»*

**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)

