

Совершенно поляризуемые электроды. Физические методы исследования

Адсорбция с переносом заряда, адатомы

Сoadсорбция ионов и атомов

Потенциалы нулевого полного и свободного заряда

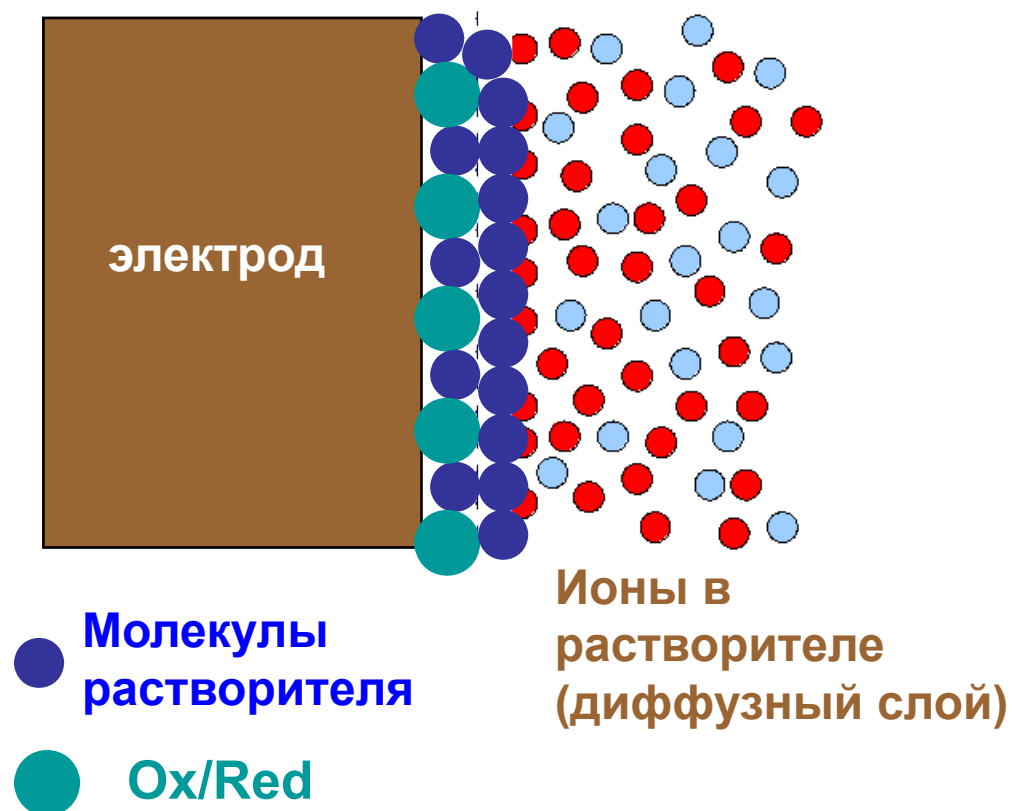
Необратимая адсорбция (на примере алкан-толов)

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*.

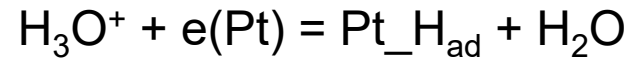
В плотной части «двойного
слоя» всегда оказывается
более одного компонента.



7.5, 7.6

Совершенно поляризуемые электроды

Образование адатомов (адсорбция с переносом заряда):



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

↙
↖

полный заряд
свободный 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)

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

$$\longrightarrow A_i(E)$$

*Поправка на заряджение
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 1 наномоля

Метод
радиоактивных
индикаторов



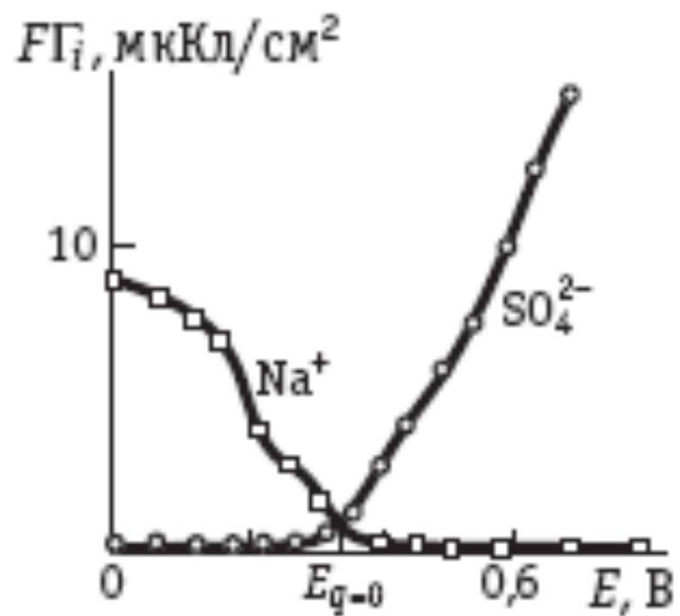
Прямое определение адсорбции возможно на электродах с развитой поверхностью из малого объема раствора

титрование

спектрофотометрия

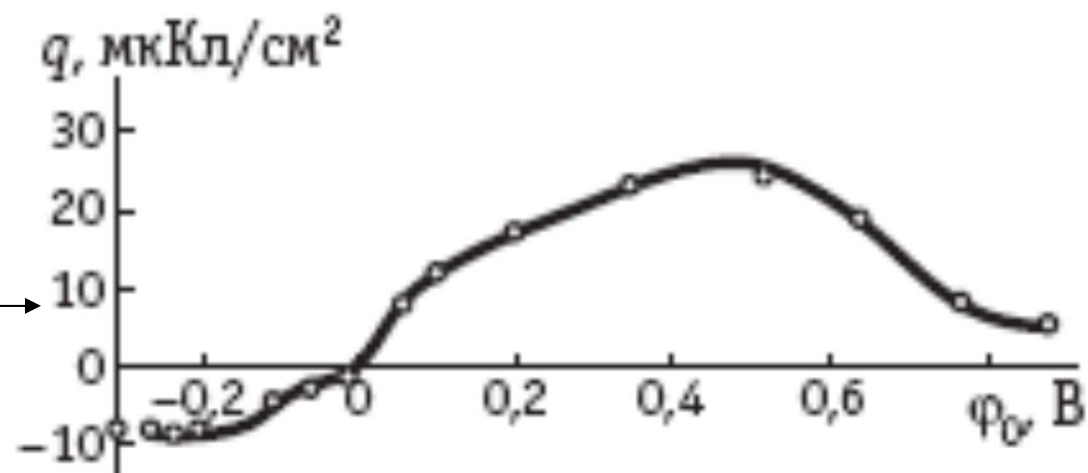
электропроводность

Адсорбция ионов – свободный заряд



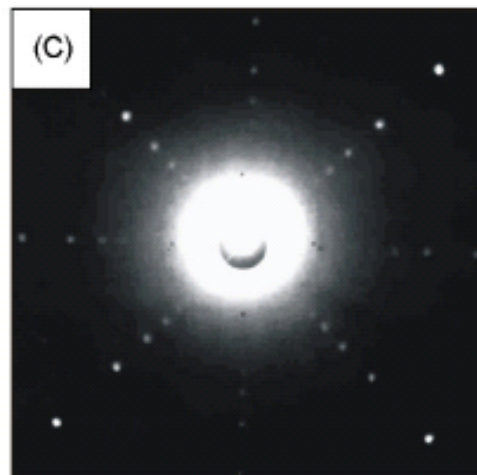
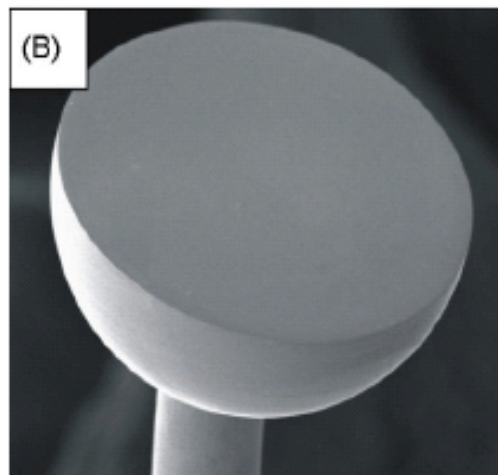
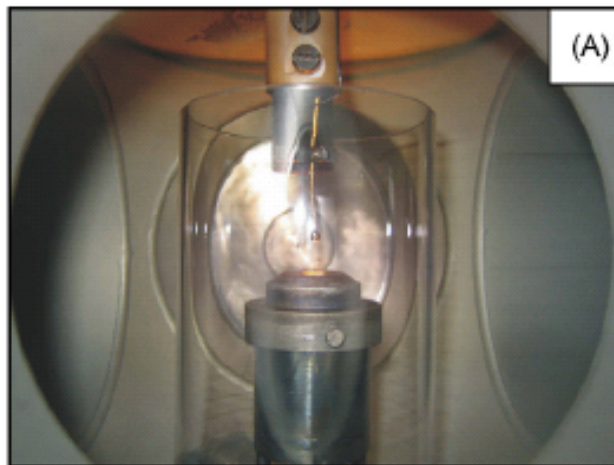
← Метод радиоактивных индикаторов

Адсорбционный метод →



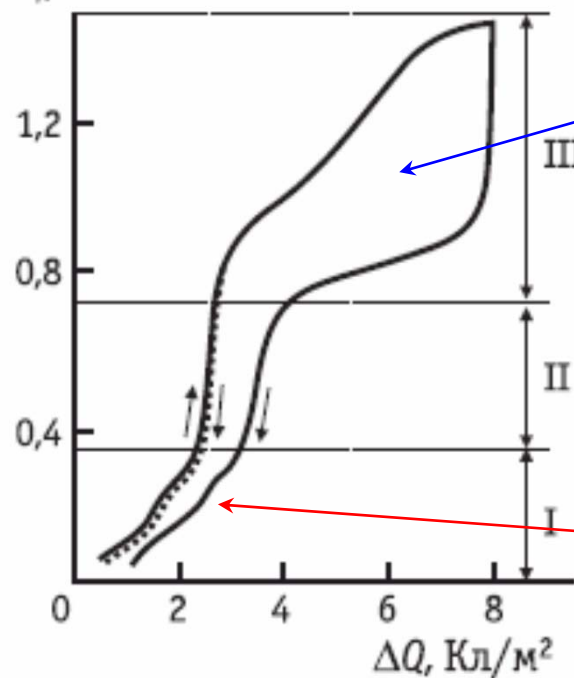
Монокристаллические электроды

Получение: метод J. Clavilier



Кривая заряжения

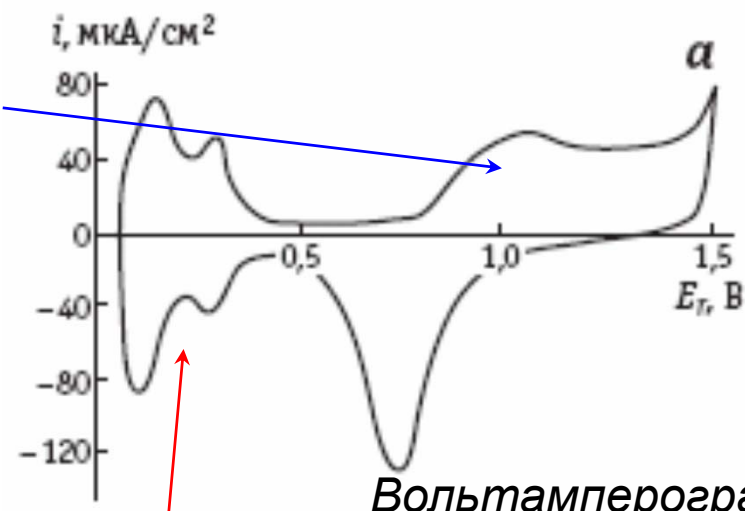
$E_r, \text{В}$



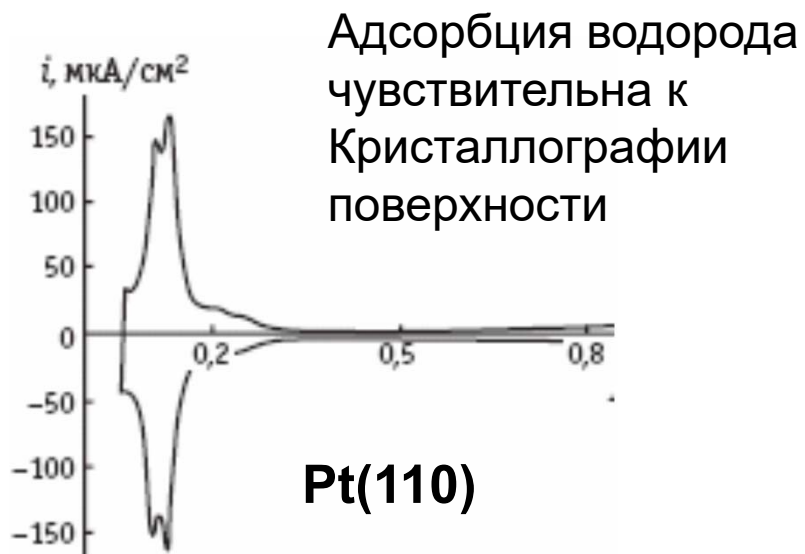
Платиновый электрод

Адсорбция кислорода

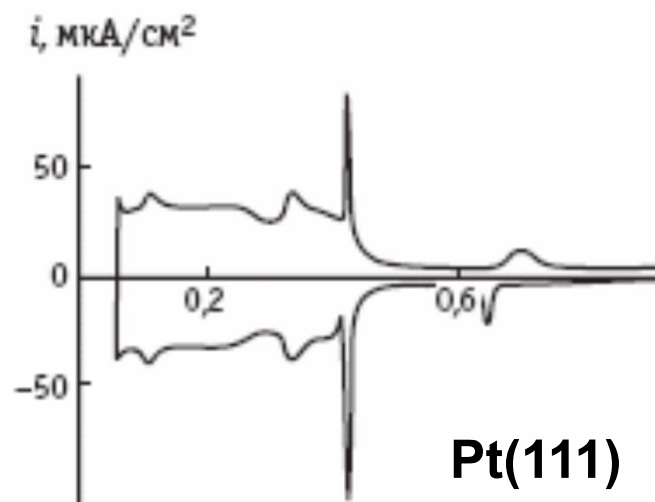
Адсорбция водорода



Вольтамперограмма
(заряд ΔQ можно
рассчитать по
площади под кривой)



Pt(110)

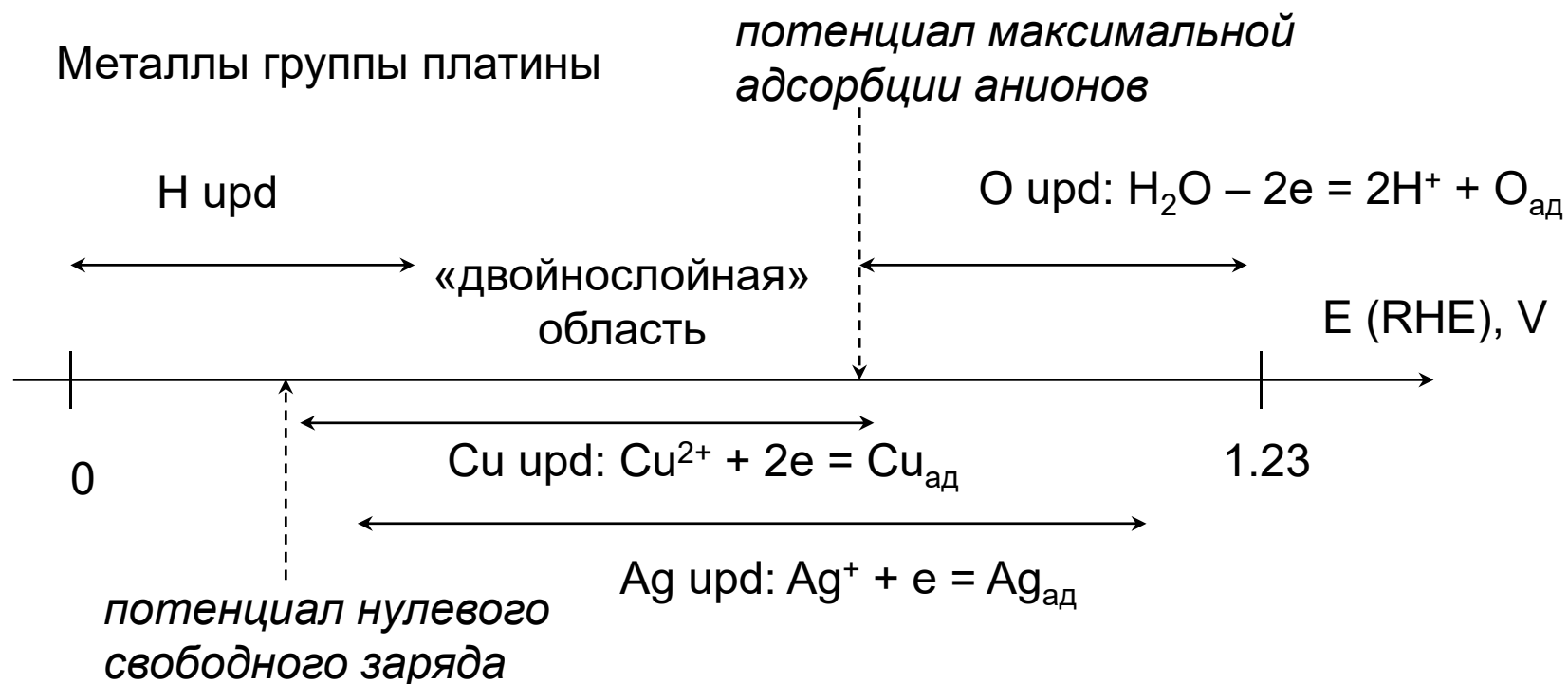


Pt(111)

7.6

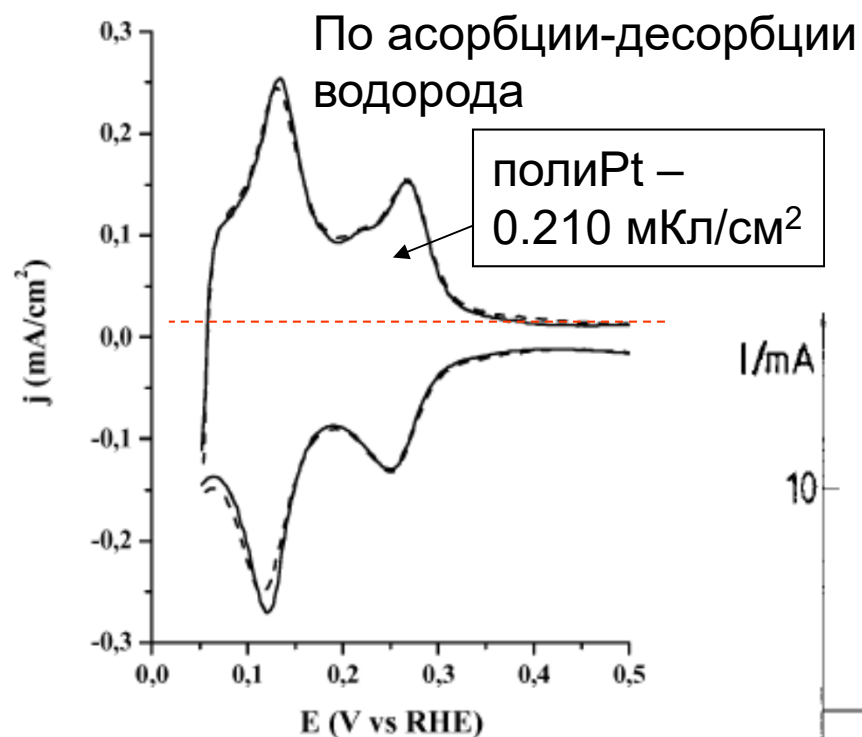
Совершенно поляризуемые электроды - соадсорбция

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

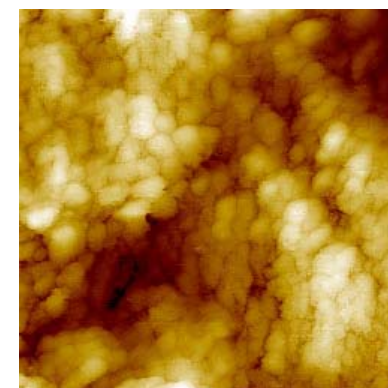
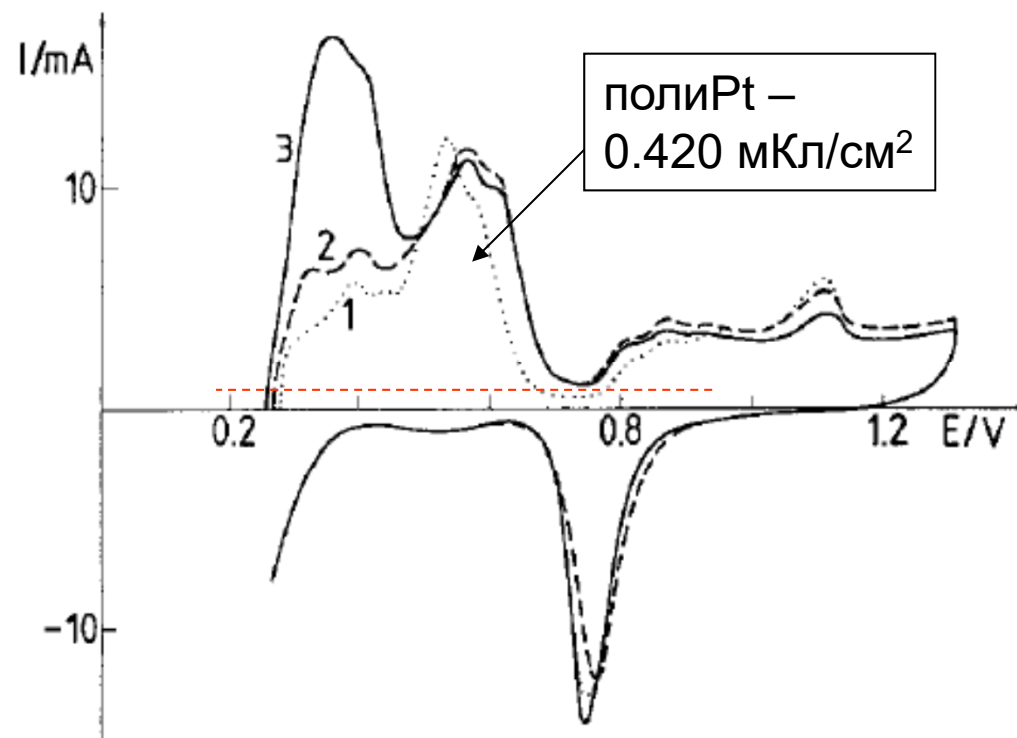


RHE – reversible hydrogen electrode
(обратимый водородный электрод в том же растворе)

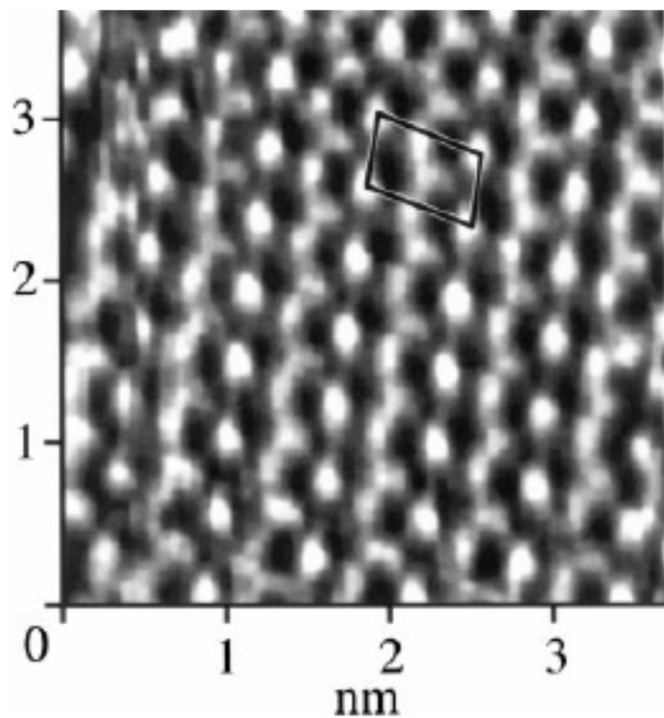
Определение истинной поверхности *in situ*



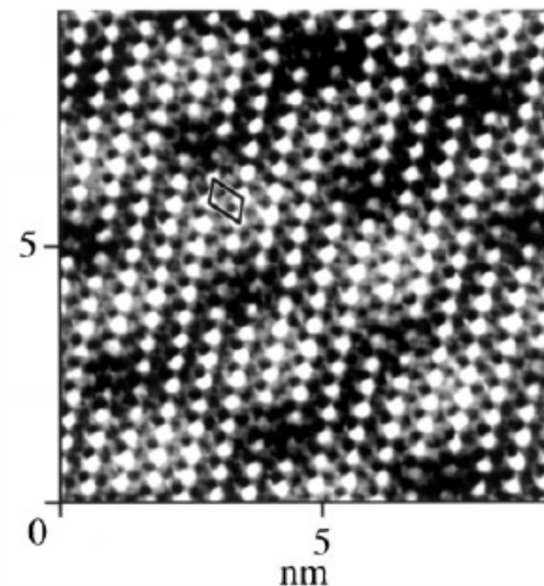
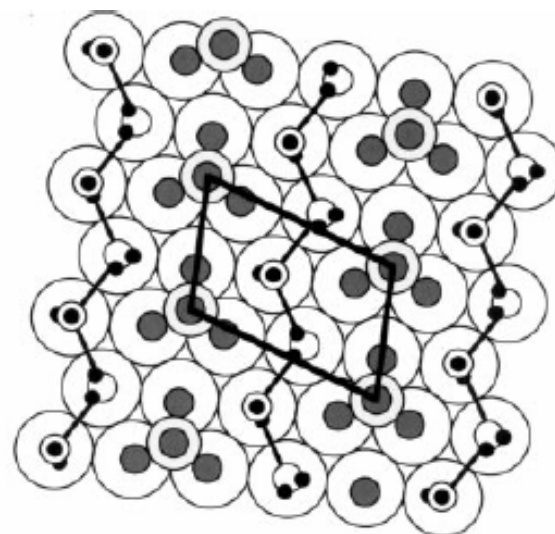
Величина удельного заряда
определяется числом атомов
на единице поверхности, то есть
кристаллографией.



← 300 нм →

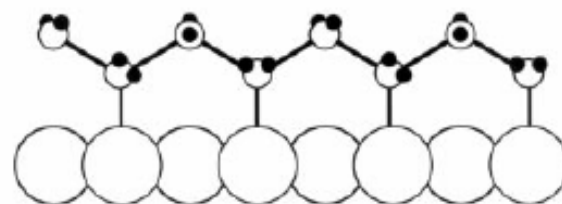
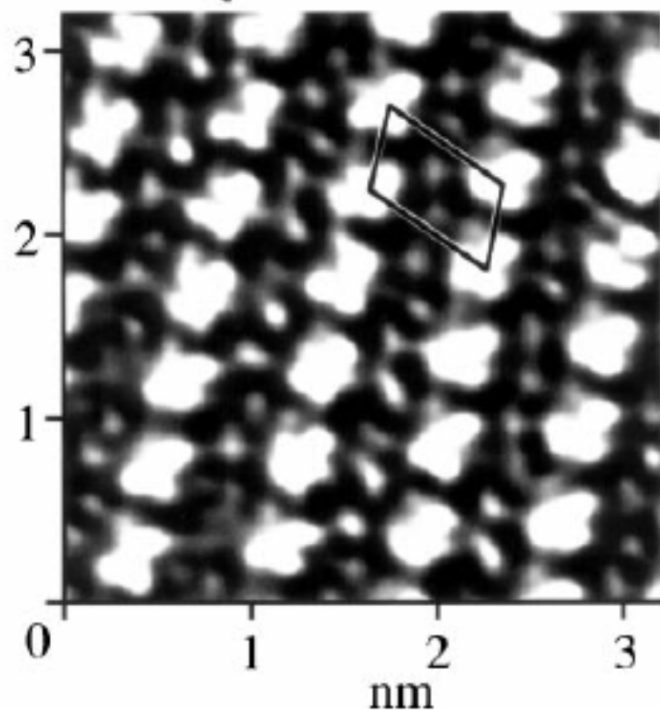


Pd(111)

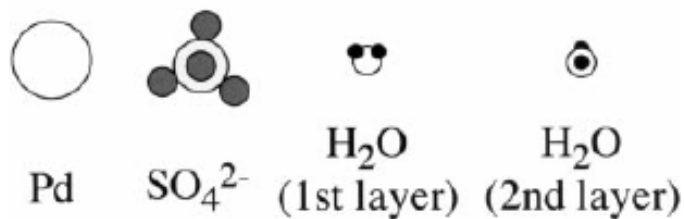


Сu - полислой

**Commensurated
adlayer**

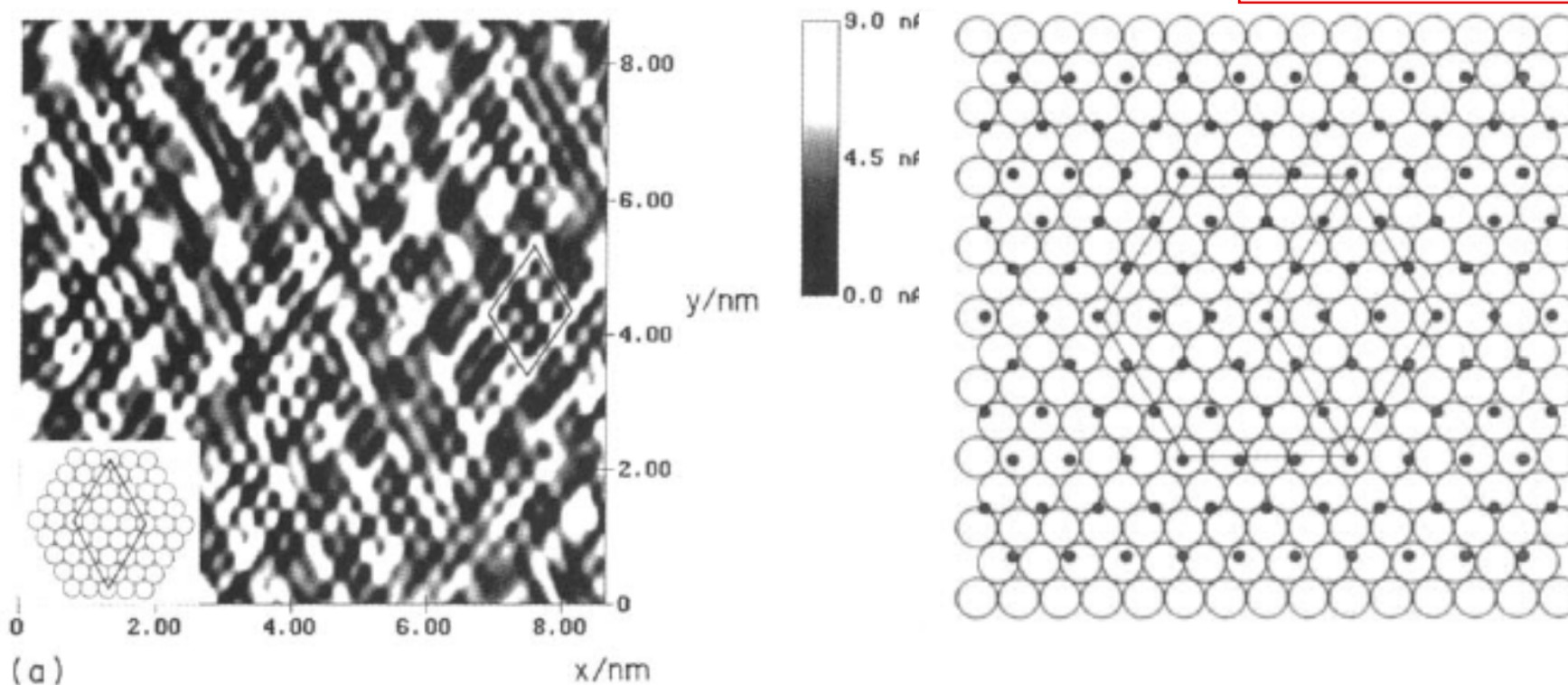


water chain (side view)

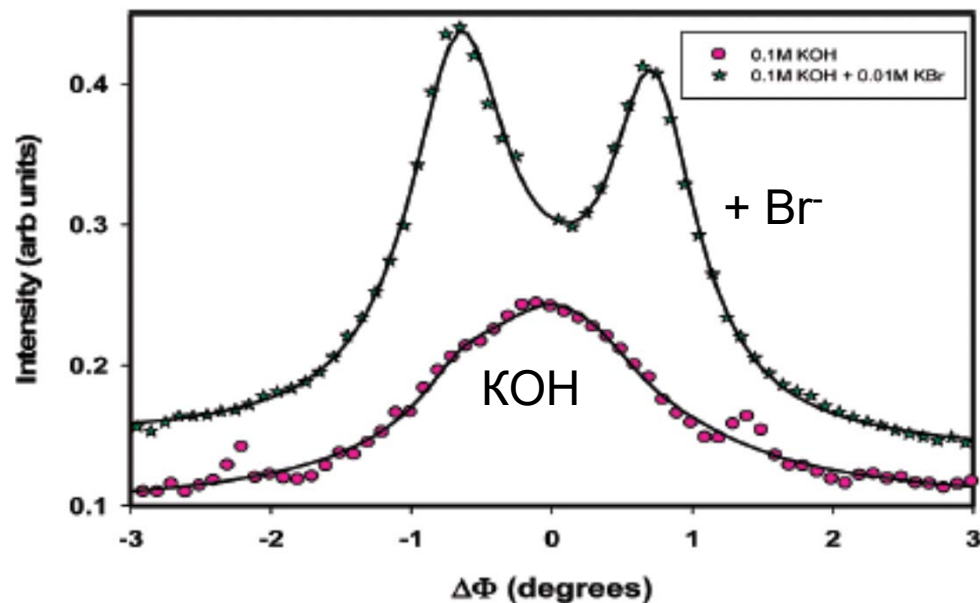


Cu/Pd(111) - монослой

Incommensurated adlayer

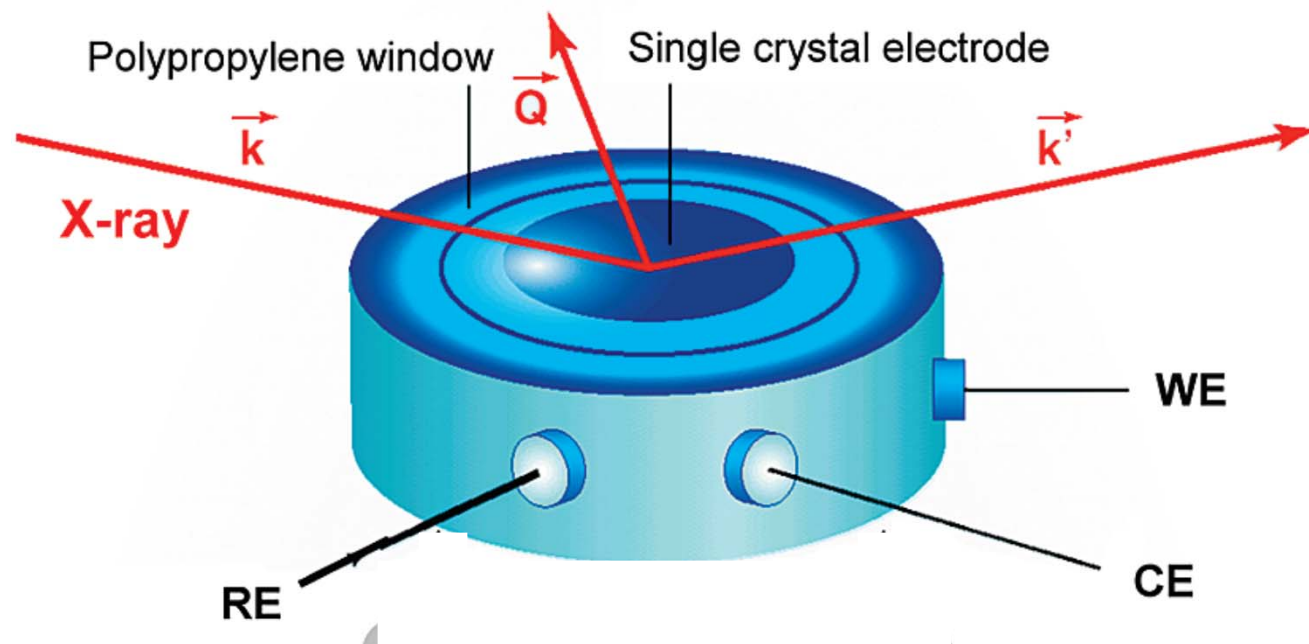
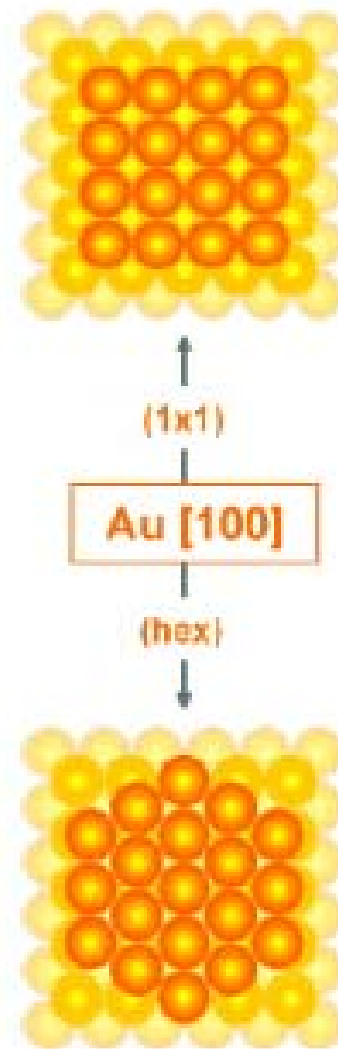


Phase ^a	Tl-Tl separation/Å		Rotation angle/deg		Tl coverage	
	STM	SXS	STM	SXS	STM	SXS
Rotated hexagonal	3.4	3.33	6	5.1	0.74	0.73
Aligned hexagonal	3.8	3.92	0	0	0.56	0.55
Low coverage hexagonal	—	3.92	0	1.5	—	0.5

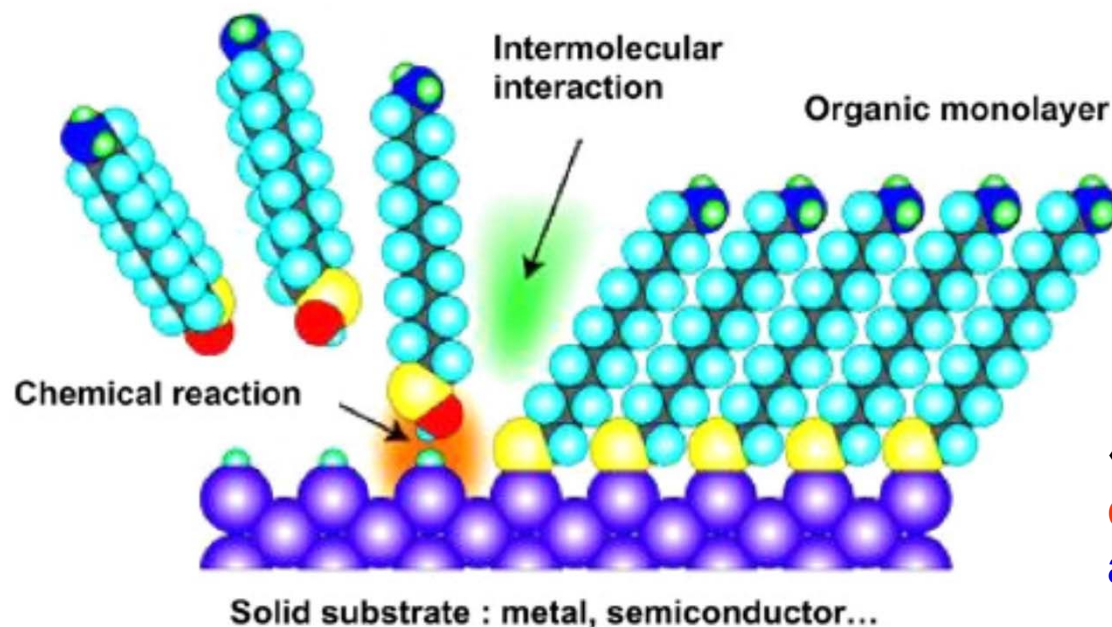


Реконструкция поверхности, Индукцированная адсорбцией: SXS

Бромид,
реконструкция Au



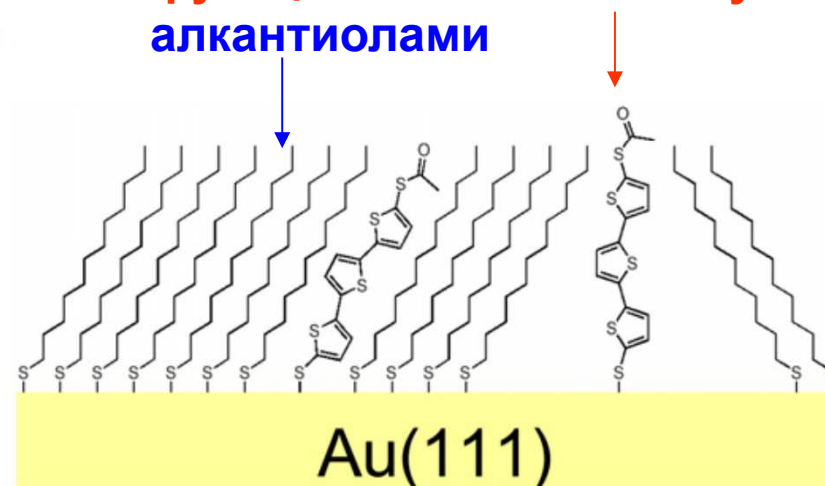
SAM - самоорганизованные (self-arranged) монослои молекул с концевыми SH-группами (thiol terminated) – необратимая адсорбция



Самопроизвольное осаждение:

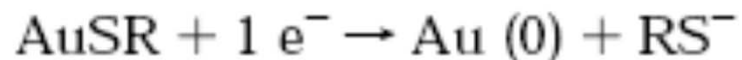
- из спиртовых растворов
- из газовой фазы

«Разбавление» функциональных молекул алкантиолами



Удаление тиолов с поверхности:

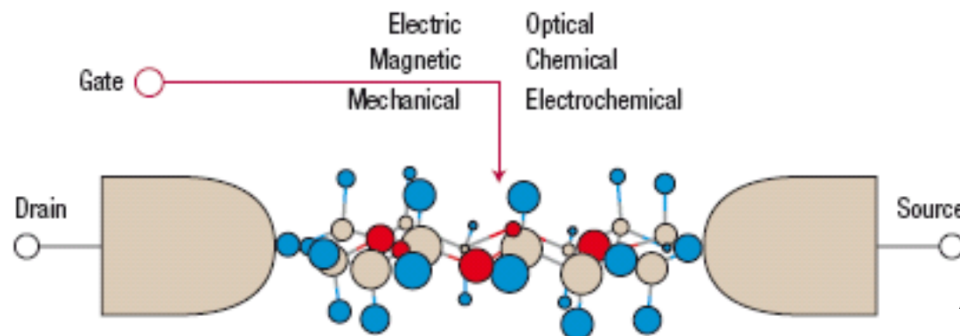
восстановительное



окислительное



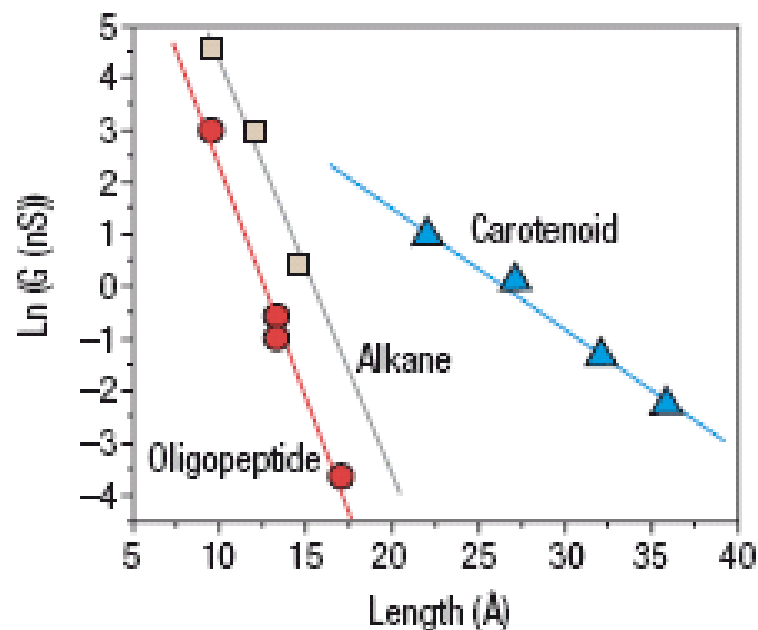
Пришивка мостиков – концевые дитиолы



Тиольные группы влияют на молекулярную проводимость

Альтернативные функциональные группы для пришивки молекул

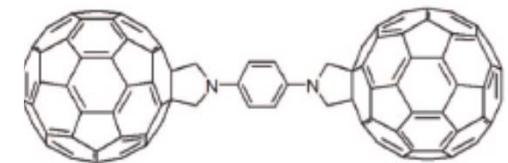
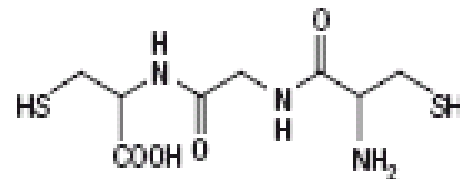
- SeH, - GeH, - NH₂ ...



Alkane



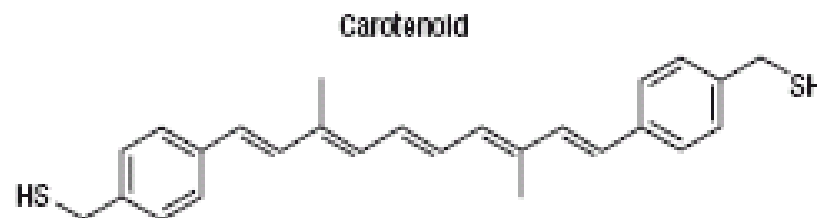
Oligopeptide



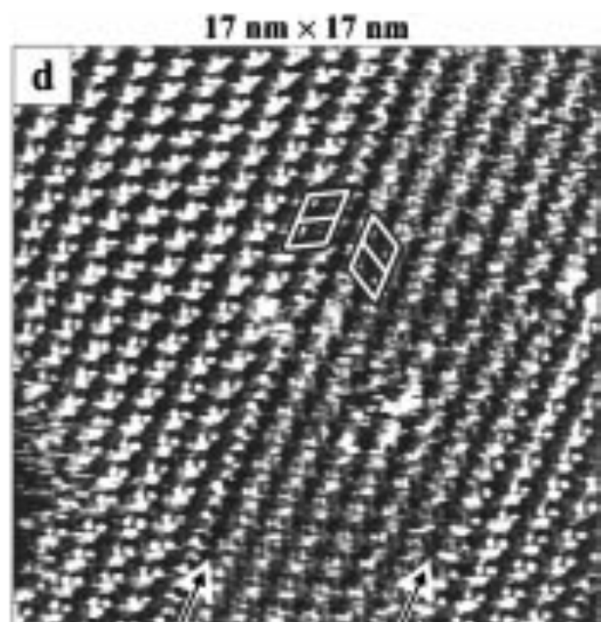
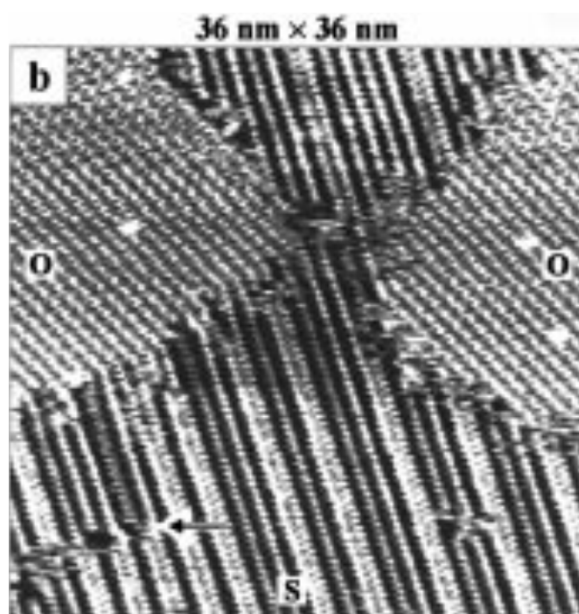
Самоорганизация фуллеренов:

J. Amer. Chem. Soc.
130 (2008) 13198

Nature Nanotechnol.
1 (2006) 173

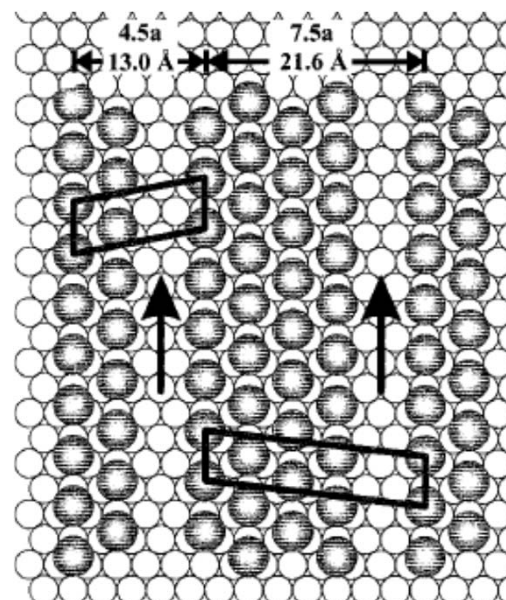


Этантиол на Au(111)



Домены в слоях тиолов:

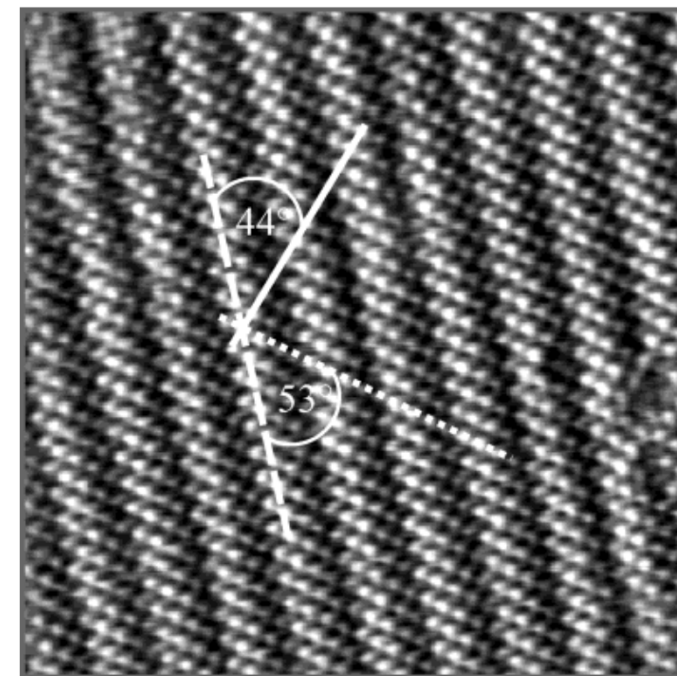
- ступени на подложке
- разная ориентация
- рассогласованность с размерами атомов подложки



зеркальные
домены

Бутантиол на Au(100)

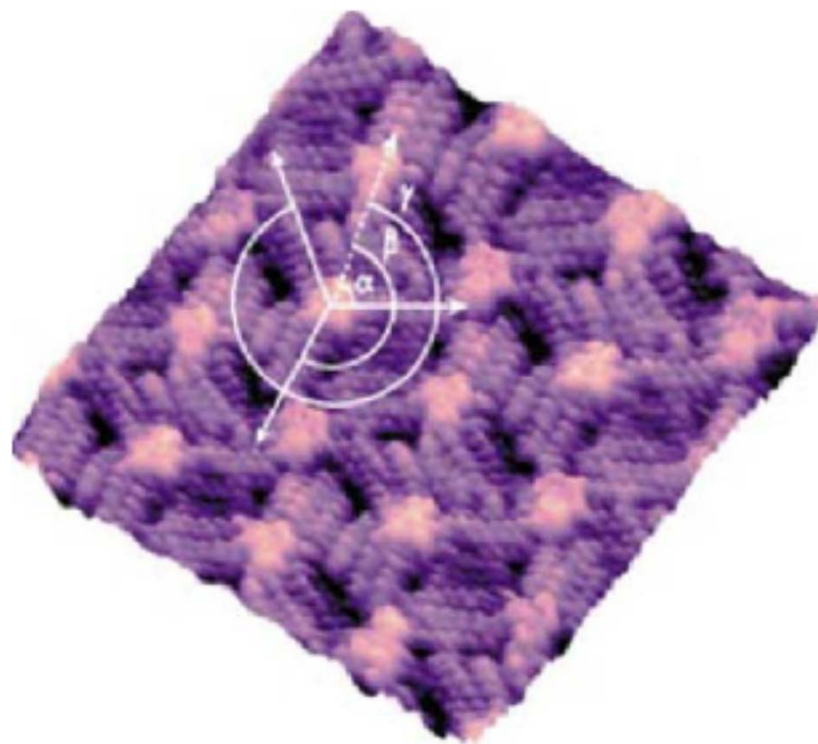
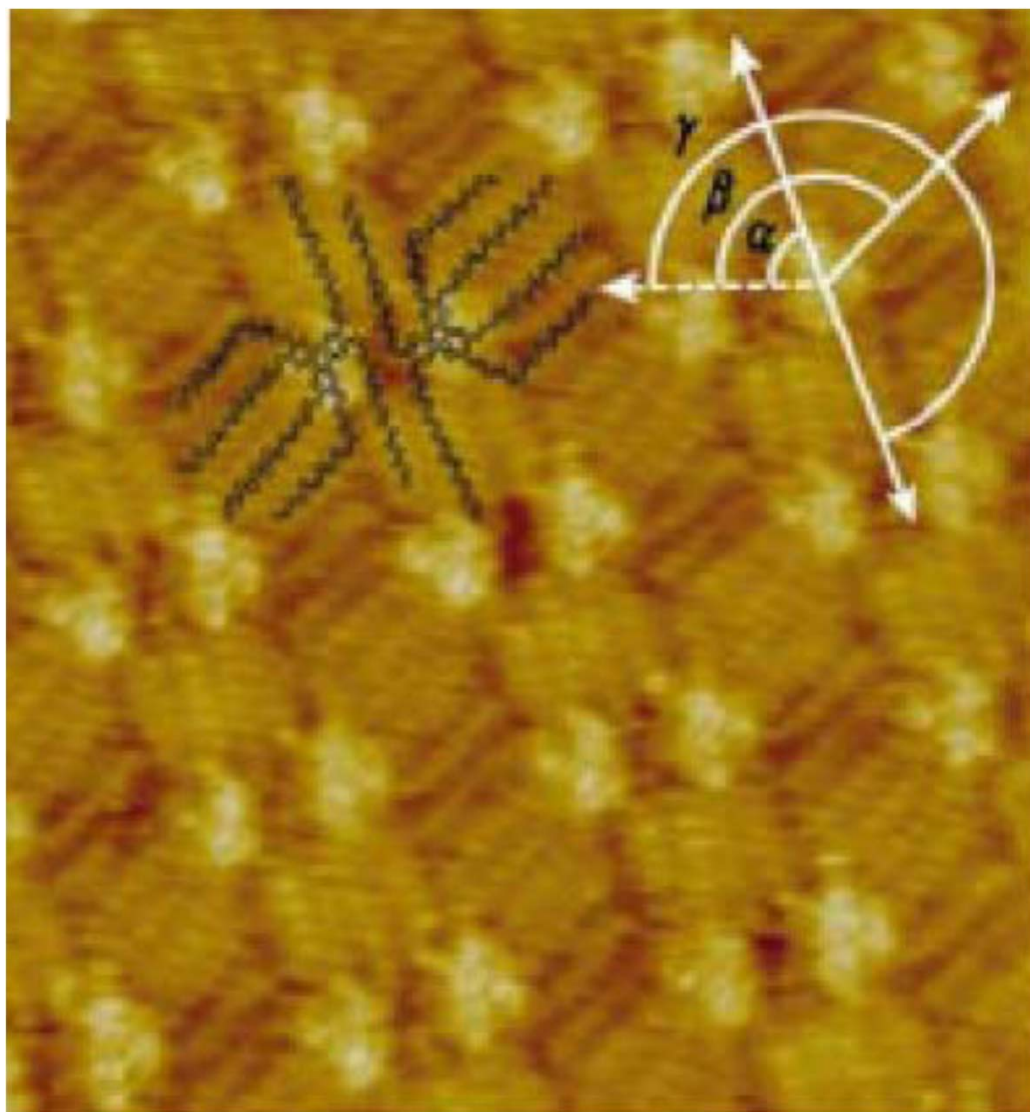
15x15 нм²

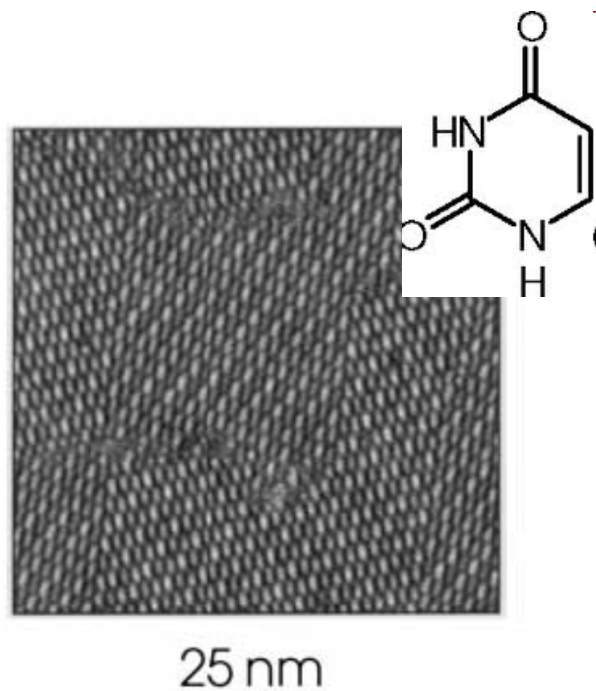


Langmuir 19 (2003) 830

Langmuir 15 (1999) 2435

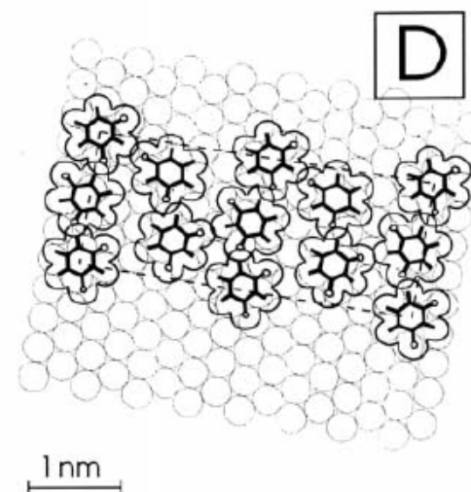
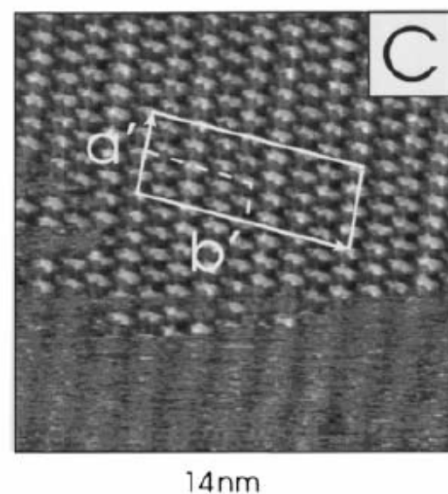
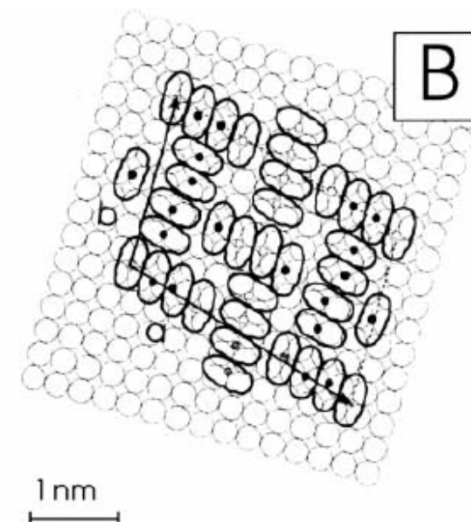
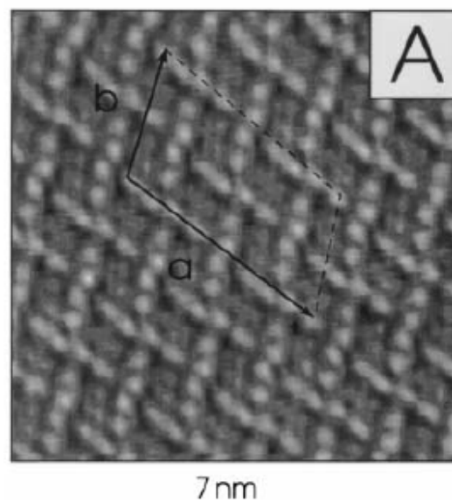
Трифинилен-тиолы (C14, C12) на HOPG





Двумерная конденсация - урацил на золоте

Electrochim Acta
43 (1998) 2991-3006



Parameters of the primitive unit cells (a , b , α , β , A_{ex}) and of the coincidence lattices (a' , b' , α' , β'' , A_{th}) of physisorbed uracil films on Au(hkl)

System	a (Å)	b (Å)	α (°)	β (°)	A_{ex} (Å ²)	a' (Å)	b' (Å)	α' (°)	β'' (°)	A_{th} (Å ²)
Au(100)-(hex)	6.4 ± 0.3	8.7 ± 0.4	68 ± 3	2 ± 2	52 ± 5	26	65	90	0	53
Au(100)-(1 × 1)	6.6 ± 0.5	8.4 ± 0.7	70 ± 2	—	52 ± 5	12.9	29.7	87.4	26.5	48