

Никита - задача "о воде". Сравнительный анализ эксперимента (Electrochimica Acta 53 (2008) 4035–4045) и молекулярного моделирования (Surface Science 604 (2010) 1919–1927).

В расчетной работе, рис. 3, видно, что равновесное положение воды, адсорбированной на $Vi(111)$, несколько меняется в зависимости от позиции. По этим картинкам можно также оценить ожидаемое положение внешней плоскости Гельмгольца (энергия адсорбции, сравниваемая с электростатической энергией адсорбции ионов). Есть там (рис. 10b) и зависимости энергий адсорбции разных форм воды от заряда кластера - преобладает, вероятно, форма с более высокой энергией адсорбции.

Рассмотрим в этой связи величину емкости плотного слоя. Например, возьмем экспериментальную кривую с рис. 5а второй прилагаемой статьи - кривая 1 там фоновая, в растворе без добавки органики, то есть в плотном слое именно вода. Нужно

- поправить на вклад диффузного слоя
- перестроить в зависимость от заряда, а не от потенциала, которую можно более прямо сравнивать с расчетными результатами для разных зарядов.

На выходе хотелось бы иметь:

- комментарий о возможных молекулярных причинах зависимости емкости плотного слоя от заряда, то есть отклонений от простого поведения конденсатора с неизменной прослойкой; это потребует каких-то оценок - важно всякий раз оговаривать их неточность и приближения,
- комментарий о computational результатах, замеченных в их постановке упрощениях и натяжках; что можно было бы усовершенствовать в таком моделировании чтобы сделать картину более реалистичной?

Даниил – задача о цитохромах. рассмотрена специфика процессов переноса электрона на цитохромы, в том числе в совершенно электрохимической конфигурации (рис. 2): белок разделен с электродом барьерным слоем из алкантиолов, которые регулируют расстояние переноса. В статье написаны формулы для константы скорости переноса, совершенно такие же, как в 9.7 в

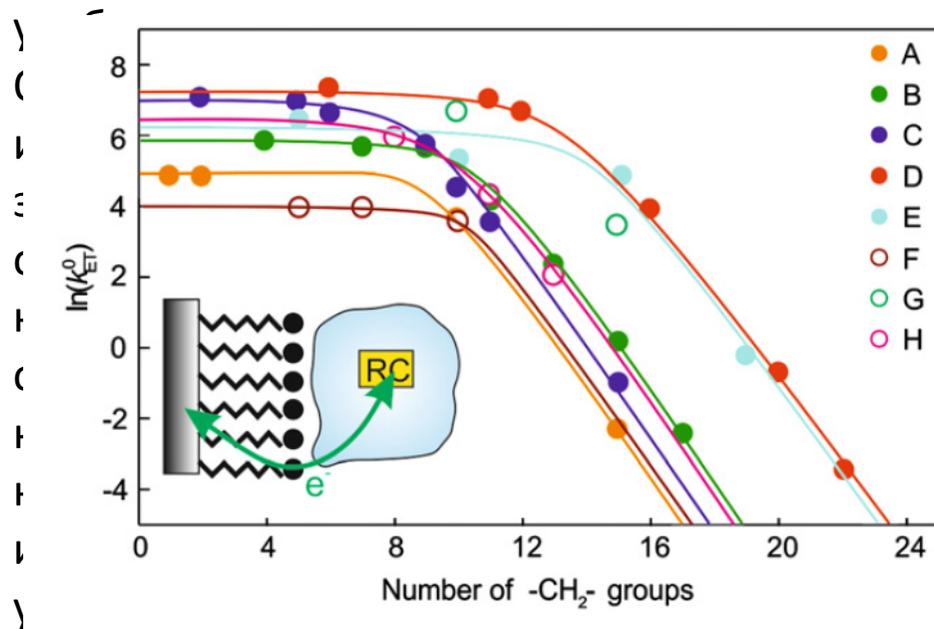


рис.2. В принципе она может быть специфика: Просто формулы (1) и (2) (малая величина H_{DA}), а в более значимый коэффициент, который , и выходит на 1 (перестает зависеть от что интересно интерпретировать ны, по которым для одних белков (расстоянии) выше, чем для других. В разные площадки, величина константы реорганизации.

Попробуйте пожалуйста для разных цитохромов, поведение которых сопоставлено на рис.2, сопоставить энергии реорганизации и, с их учетом, приведенные константы. Обсуждение других факторов - приветствуется.

Николай – задача «о цеолите». Поскольку цеолиты не обладают электронной проводимостью, приходится их использовать в форме "угольных пастовых электродов", обеспечивая контакт через частицы дисперсного углерода.

В приложенной электроаналитической работе (Electrochimica Acta 55 (2010) 4050–4056) авторы обсуждают каталитическую активность Fe-содержащего цеолита в отношении восстановления перекиси. Но сначала характеризуют его поведение в растворе фона (рис.4), без перекиси - в этом случае наблюдаемый заряд обусловлен, вероятно, редокс-превращениями Fe. **Вопрос 1** - сопоставьте сведения о составе электрода и цеолита с наблюдаемой величиной заряда, затрачиваемого на редокс-превращения. Действительно ли все железо "работает"?

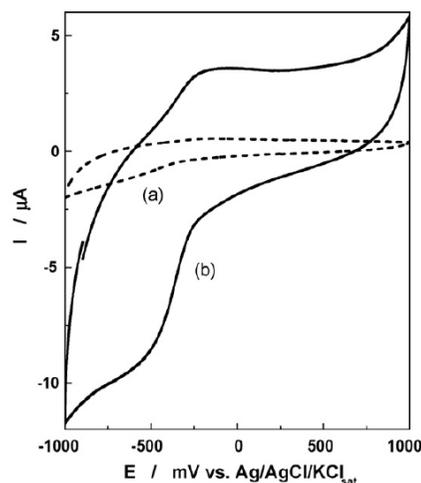
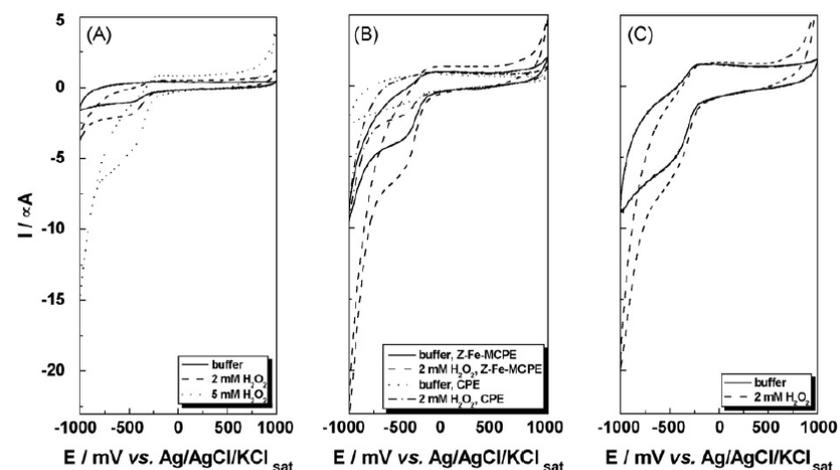


Рис. 4

Рис. 5



На рис. 5 - собственно электрокатализ. **Вопрос 2** - оцените электрокаталитическую активность для каждого из обсуждаемых материалов при каком-то постоянном потенциале, а также величину активности в расчете на один Fe-центр.

Приветствуются также любые комментарии со стороны "науки о цеолитах" к постановке такого рода работ, в том числе предложения о повышении активности.

Валера - в качестве второй задачи прошу Вас проанализировать зависимости от природы растворителя, установленные в этой статье, в терминах энергий сольватации и влияния природы растворителя на энергии активации отдельных стадий. Авторы ограничиваются корреляционной характеристикой растворителей (донорные/акцепторные числа). Нужно найти данные по диэлектрической проницаемости тетраглима (а может быть удастся найти их и для смесей с DMSO, если нет - то оценить для смесей приближенно). Разумеется нужно критически проанализировать все приведенные данные и удостовериться в надежности заключений о кинетике тех или иных стадий.

Артем – задача о импульсном лазерном воздействии на поверхность электрода

J. Phys. Chem. B 2002, 106, 4740-4745

Таких работ не очень много (из-за технической сложности), и главная их ценность для электрохимиков состоит в информации о состоянии и релаксациях воде на поверхности, то есть о том самом "плотном слое", который во всех феноменологических моделях - просто "конденсатор", хотя вода в нем может иметь разную ориентацию и разные латеральные взаимодействия. Конечно информация косвенная, поскольку сам отклик - коэффициент отражения - имеет электронную природу.

Учебная часть этой задачи состоит в том, чтобы

- просто понять какие потенциалы измеряются (используется не слишком обычный электрод сравнения, по методическим причинам);

- найти обычную электрохимическую литературу по поведению золота в той же кристаллографической ориентации в тех

же или аналогичных растворах и разобраться какая там измеряемая емкость "плотного слоя", что из нее косвенно следует в отношении воды.

И, таким образом, установить взаимосвязь между привычными и новыми сведениями.

Наверное нужно задействовать и предыдущую работу этих авторов (ссылка 20).

В работе есть еще часть, связанная с алкантиолами, образующими на поверхности плотный экранирующий слой. Думаю, что

нам в обсуждении достаточно рассматривать это как систему сравнения, в которой вода в основном вытеснена с поверхности.

Саша – задача о сульфиде молибдена.

В статье *Electrochimica Acta* 185 (2015) 236–241 приведены данные по кинетике выделения водорода на разных MoS₂ и замещенных материалах на его основе.

1. Является ли MoS₂ термодинамически устойчивым в растворе, в котором проводятся эти измерения, во всем или хотя бы в некотором (каком) интервале потенциалов?
2. На рис. 4а, б - одни и те же кривые в разных координатах; нужно перестроить для MoS₂ (x=0) данные рис. 4а в координаты, используемые на рис. 4б, с учетом возможного вклада омического скачка, искажающего величину измеряемого потенциала.
3. На рис. 4с - данные для x=0.09 при одном из потенциалов. Они согласуются с данными на рис. 4а, б для того же материала?
4. Очень большое различие скоростей выделения водорода на двух образцах MoS₂ (x=0) - с какими структурными обстоятельствами может быть связано? Что именно в механизме реакции выделения водорода может быть структурно чувствительным?

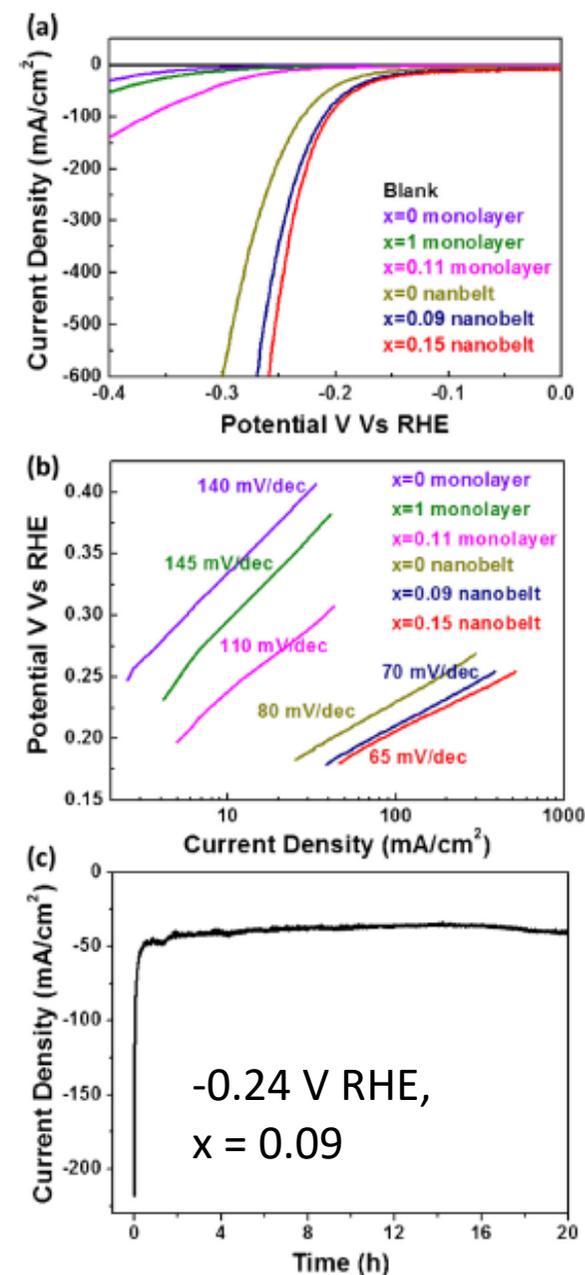
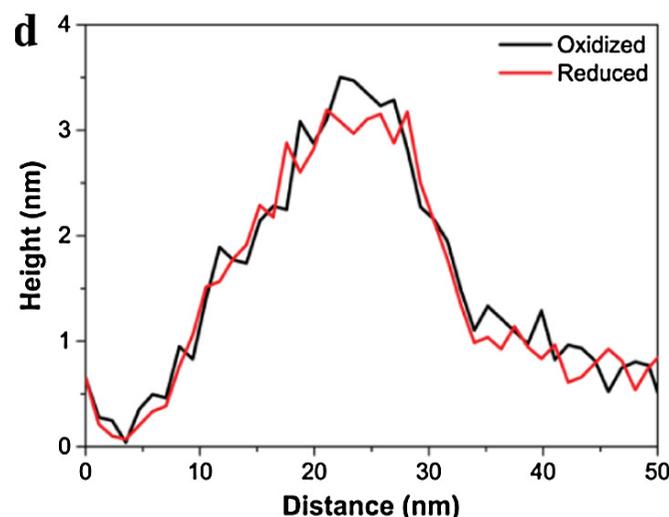
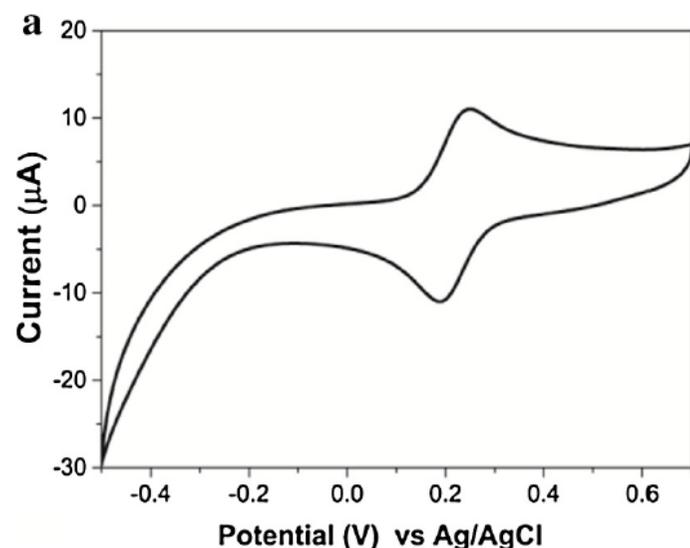


Fig. 4. Electrocatalytic performance of the MoS₂(1-x)Se_{2x} monolayer and nanobelts in a HER. (a) The polarization curves of MoS₂(1-x)Se_{2x} monolayer, nanobelts and blank GCE. (b) Tafel slopes of MoS₂(1-x)Se_{2x} monolayer and nanobelts. (c) The stability performance of MoS₂(1-x)Se_{2x} nanobelts (x=0.09) at a constant applied potential of -0.24 V vs RHE.

Иван – задача об азурине.

European Polymer Journal 83 (2016) 529–537

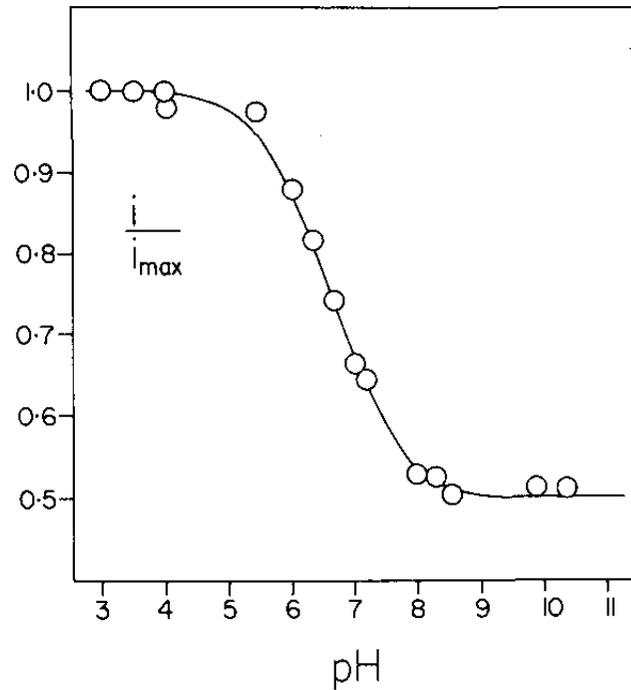


1 - На рис. За приложенной статьи имеется вольтамперограмма, характеризующая почти обратимый редокс-переход. Используя сведения о поверхности электрода, оцените из этой кривой число молекул на единице поверхности. Сопоставьте это с данными атомно-силовой микроскопии о размерах молекул (рис.4), а также с Вашими независимыми представлениями о размерах таких молекул в тех или иных ориентациях. Это монослой? Субмонослой? Полислой?

2 - Сравните редокс-потенциал (средний между потенциалами анодного и катодного пикое на рис. 3) с аналогичным для того же редокс-перехода с участием свободных ионов меди. Каков порядок величины константы образования комплекса, если позволить себе обсуждать азурин как комплекс?

Буду рада если Вы также поясните Ваше восприятие результата, связанного с изменением наблюдаемой высоты при редокс-переходе, но это уже вне рамок нашего курса,

посмотрите пожалуйста данные по восстановлению известного Вам соединения при разных рН. Какие константы кислотно-основных равновесий для этого реагента, интермедиата и продукта можно оценить из этих данных, хотя бы по порядку величины?



Лиза

изучить электрохимические отклики ближайшего родственника Вашего родопсина. В приложенной статье ретиналь (разные изомеры) иммобилизуют на поверхности ртути в смешанных монослоях с фосфолипидами. Готовят эти слои довольно прямолинейным способом, и заявляют некоторое соотношение компонентов в этих слоях. Используя сведения о величине поверхности электрода и рассчитывая заряды, затраченные, как полагают авторы, именно на ретиналь, оцените пожалуйста: насколько соответствует заявленный состав слоев реальности?

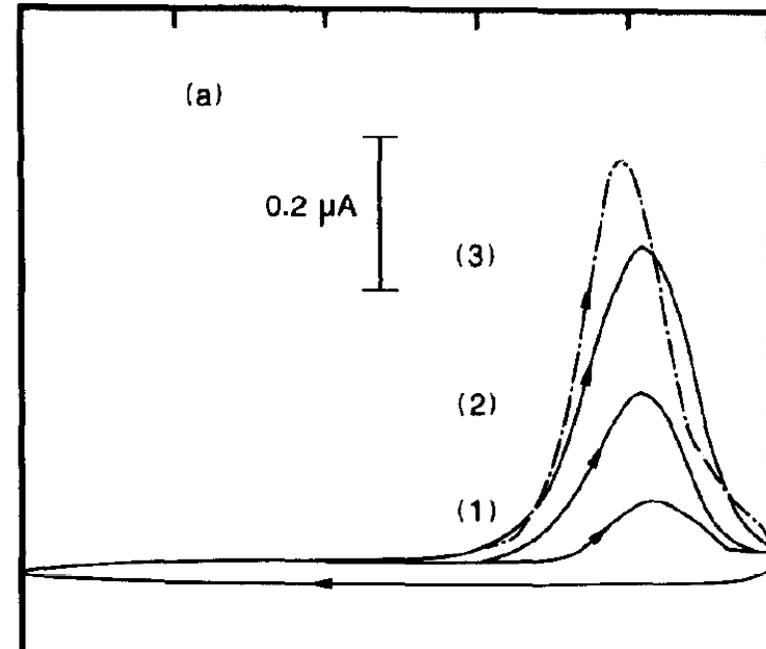


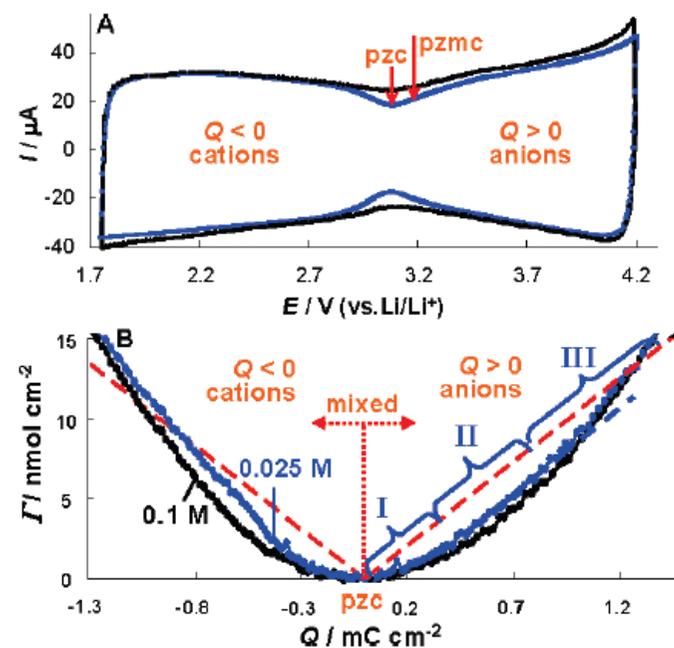
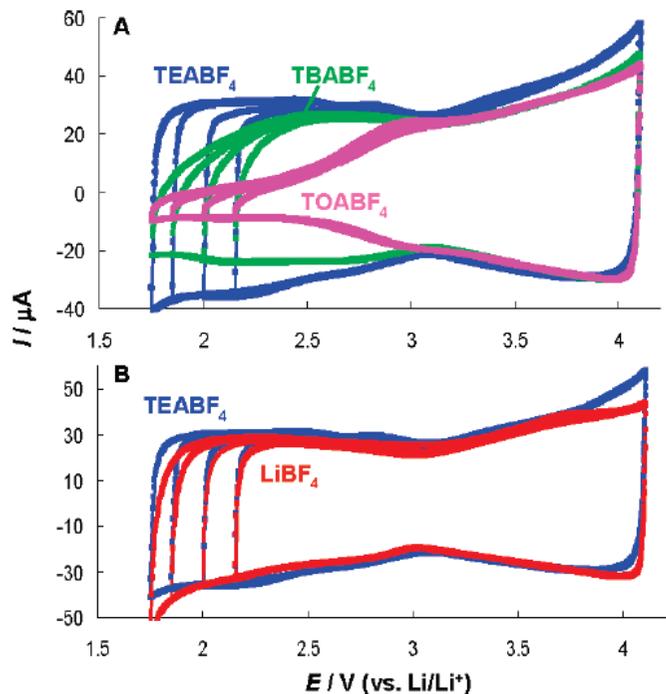
Fig. 1. Cyclic voltammograms at a scan rate of 0.5 V s⁻¹: (a) 0.06 (curve 1), 0.15 (curve 2) and 0.3 (curve 3) mole fractions of all-trans retinal,

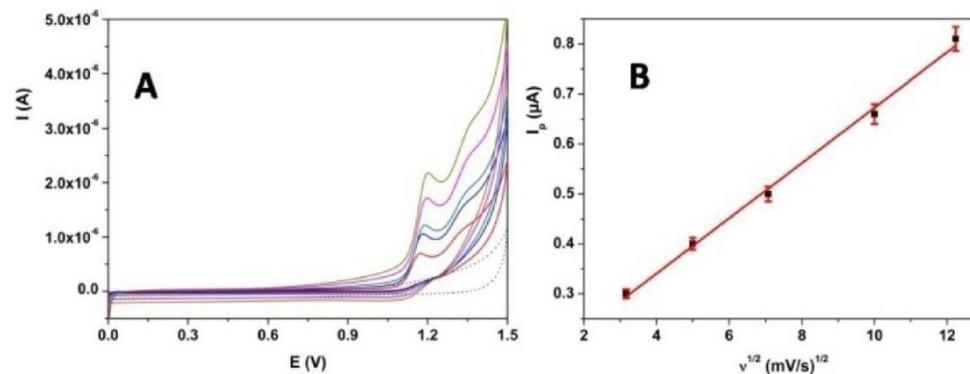
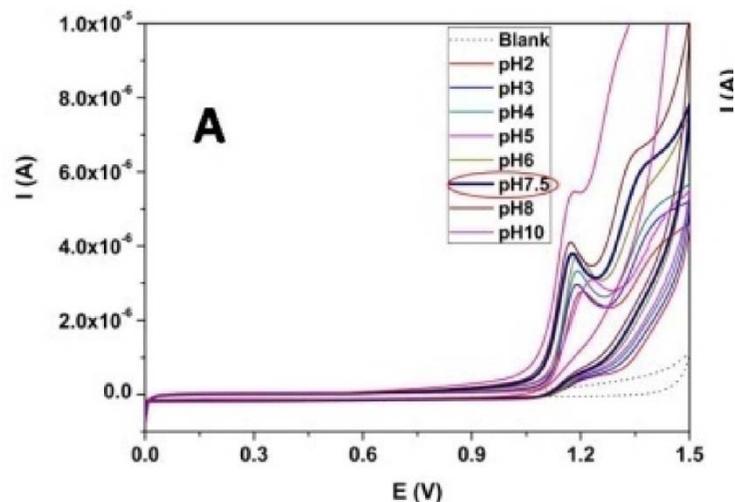
Сереза

J. AM. CHEM. SOC. 2010, 132, 13220–13222

приложен пример достаточно тонкой работы по материалам суперконденсаторов, но в ней есть лукавство. Не сообщается, даже в Supplementary, сколько углерода наносили (loading), сообщается только о содержании связующего. Исходно картинки приведены вообще без нормирования на какую-либо поверхность (рис. 1), на рис. 2 они появляются после нормирования на "cm² of piezoactive area of the crystal", но порядки величин гиббсовских адсорбций (нмоль/см²) скорее похожи на ожидаемые при нормировании на истинную поверхность по БЭТ.

Попробуйте разобраться путем сопоставления всех данных в основном тексте и в Supplementary, а также используя данные других работ с похожими углеродами, в которых loading известен - сколько же там было углерода?





В приложенной статье на рис. 1А - данные для электрохимического окисления вещества, похожего отчасти на Вами изучаемые (да?). Там разные рН, и используется рН-независимый электрод сравнения. Первый вопрос - при каких рН окисление реагента можно надежно считать не сопровождающимся выделением кислорода, если судить о возможности последнего на термодинамическом уровне?

При обсуждении рис.2 авторы довольно прямолинейно говорят о диффузионно контролируемом процессе. Если они правы, то из наклона на рис. 2В должен получаться реалистичный коэффициент диффузии. Какой он получается? (это второй вопрос).

А третий вопрос - похож на то, что обсуждали с Ильей: какие именно могут быть два последовательных процесса окисления (в дифференциальном режиме, на рис.3, хорошо видно что их два).

В приложенной статье описаны данные по плазменно-электрохимическому анодированию алюминия. Учебная часть задачи связана с рис.1. По сведениям из experimental оцените из этого рисунка как зависит толщина барьерного слоя оксида от времени анодирования и какая часть пропущенного заряда затрачена на формирование барьерного слоя. Кроме этого, будут интересны Ваши профессиональные комментарии к приведенным спектрам и к заключениям авторов, сделанным из этих спектров,

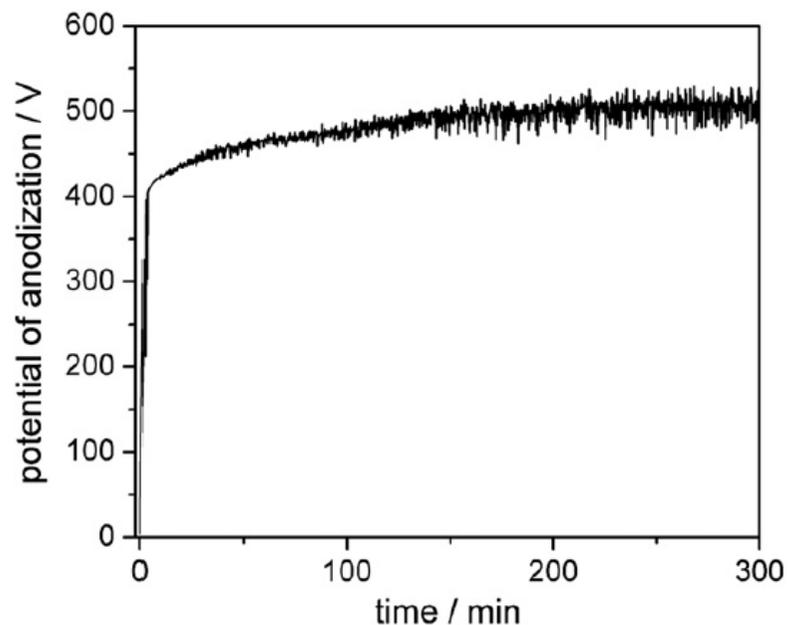


Fig. 1. Time variation of potential of anodization during PEO of aluminum.