

1. Поверхность

Геометрическая и истинная поверхность

Определение по емкости ионного «двойного слоя»

Кулонометрические методы, основанные на адсорбции с переносом заряда (upd)

Десорбция СО

Определение геометрической поверхности методом вольтамперометрии

INTERNATIONAL UNION OF PURE
AND APPLIED CHEMISTRY

PHYSICAL CHEMISTRY DIVISION
COMMISSION ON ELECTROCHEMISTRY*

REAL SURFACE AREA MEASUREMENTS IN ELECTROCHEMISTRY

Prepared for publication by
S. TRASATTI¹ and O. A. PETRII²

Общие проблемы для твердых электродов:

- выделение вклада процесса, используемого для измерения поверхности, в общий регистрируемый отклик;
- зависимость «нормировочного коэффициента» от кристаллографии поверхности и/или состава раствора.

Имеются также частные проблемы для разных видов электродов, условно классифицируемых так:

однокомпонентные

высокодисперсные
(пористые)

«гладкие» поликристаллические

материалы с межзе-
ренными границами

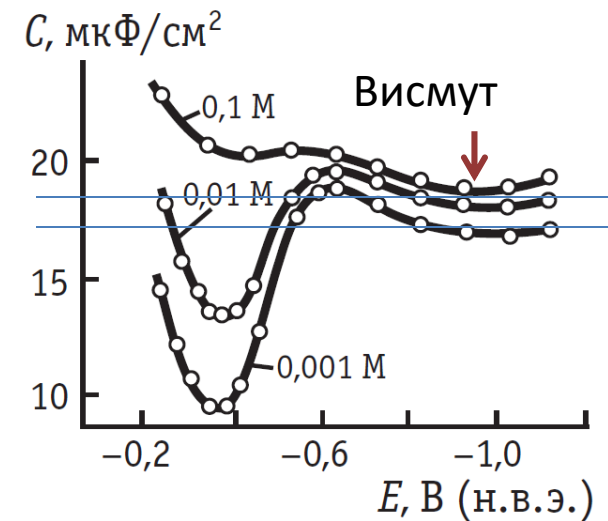
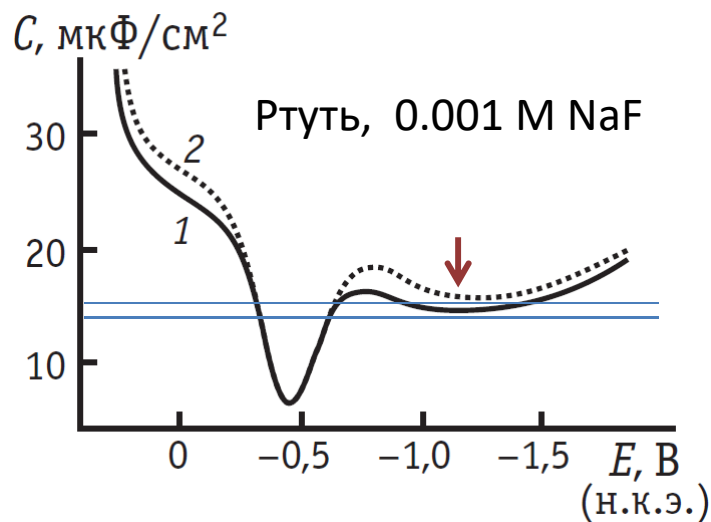
сферические
монокристаллы

многокомпонентные

«нанесенные»
(функциональный
материал на подложке)

композиционные
(функциональный материал +
связующее)

А. Оценка истинной поверхности по «двойнослойной» емкости



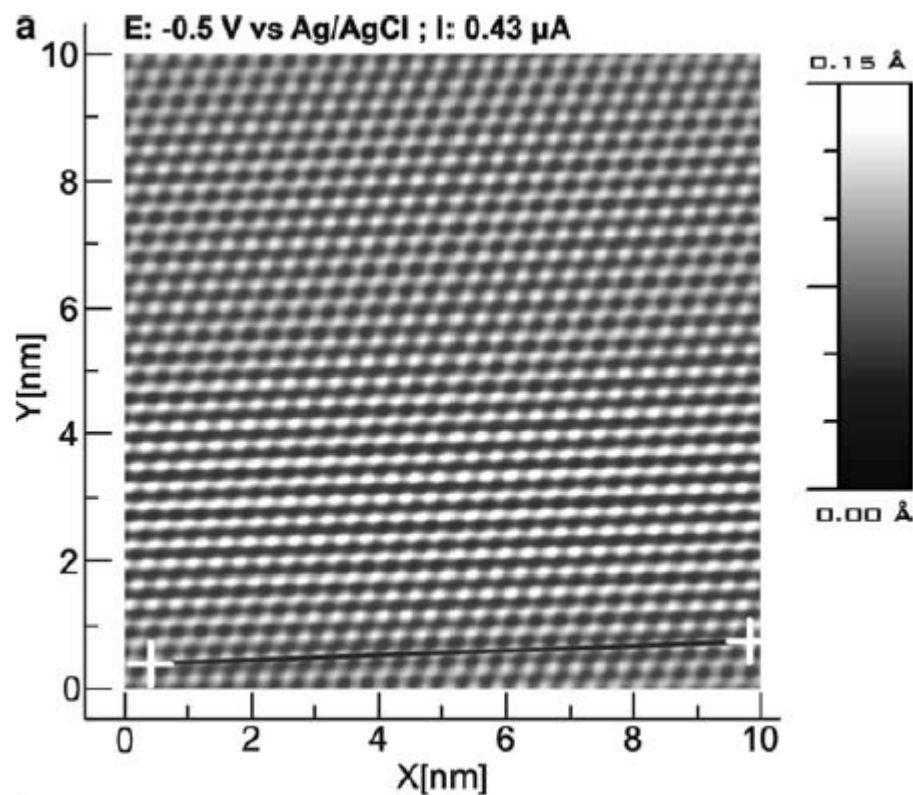
“Principles. The experimental differential capacitance of the electrode under investigation in aqueous solutions is divided by 15-17 $\mu\text{F cm}^{-2}$. The empirically established range of capacitance per unit area measured with a Hg electrode at moderately negative charges (around -12 $\mu\text{C cm}^{-2}$) where C goes through a shallow minimum. This implies assuming that the structure of the double layer is exactly the same for the investigated electrode as for Hg. The potential of measurement should be the same on the rational scale.”

- Только идеально поляризуемые электроды

- Нужно знать положение т.н.з.

- «Структура двойного слоя» = строение плотного слоя/адсорбция воды

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{\text{плотн}}} + \frac{1}{C_{\text{дифф}}}$$



Calculating Ra:

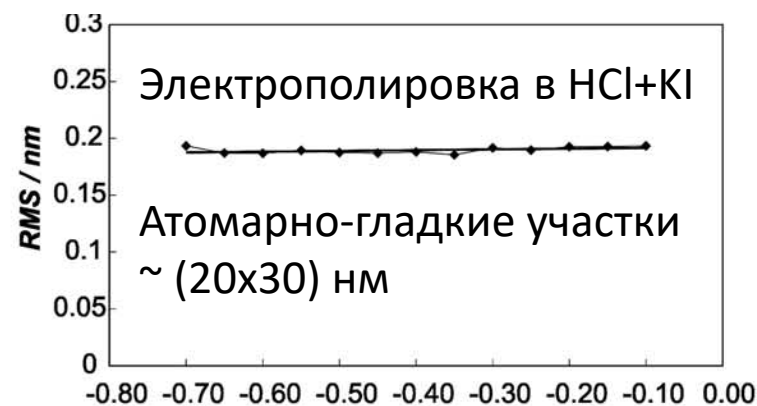
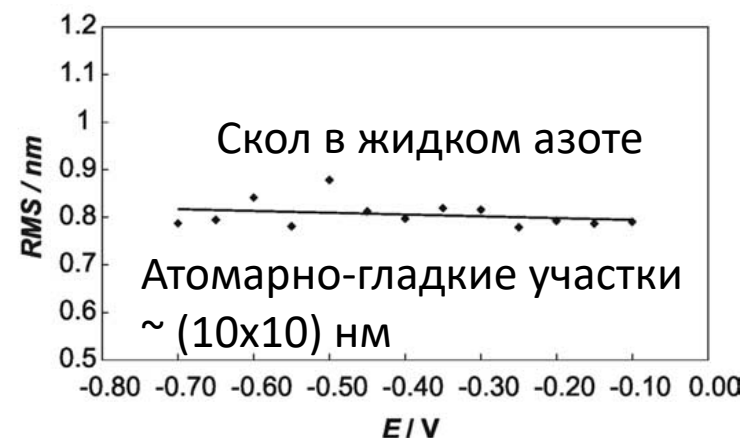
$$Ra = (1/L) \int_0^L |Z(x)| dx$$

L = evaluation length

Z(x) = the profile height function

The digital approximation is:

$$Ra = (|Z_1| + |Z_2| + \dots + |Z_N|) / N$$



Calculating RMS:

$$Rq = \left[(1/L) \int_0^L Z(x)^2 dx \right]^{1/2}$$

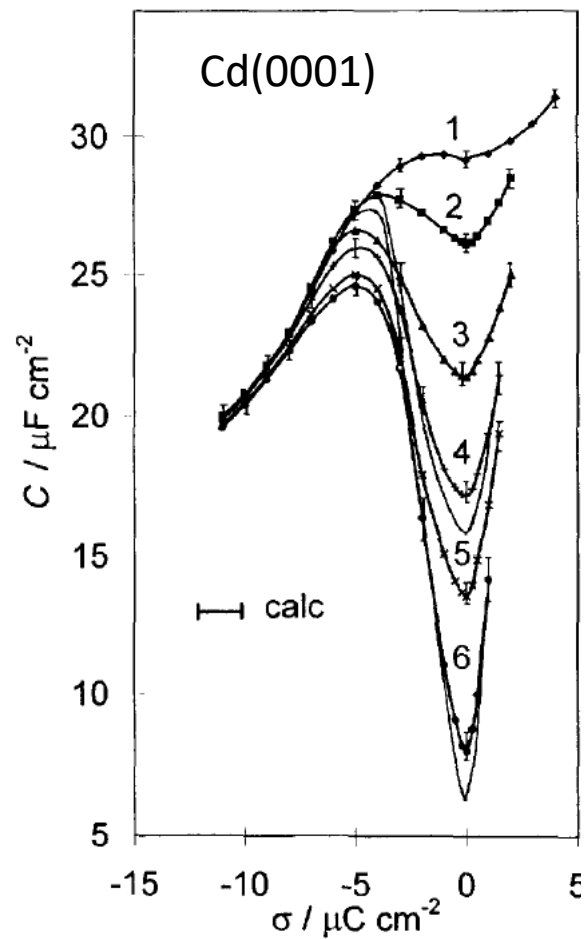
L = evaluation length

Z(x) = the profile height function

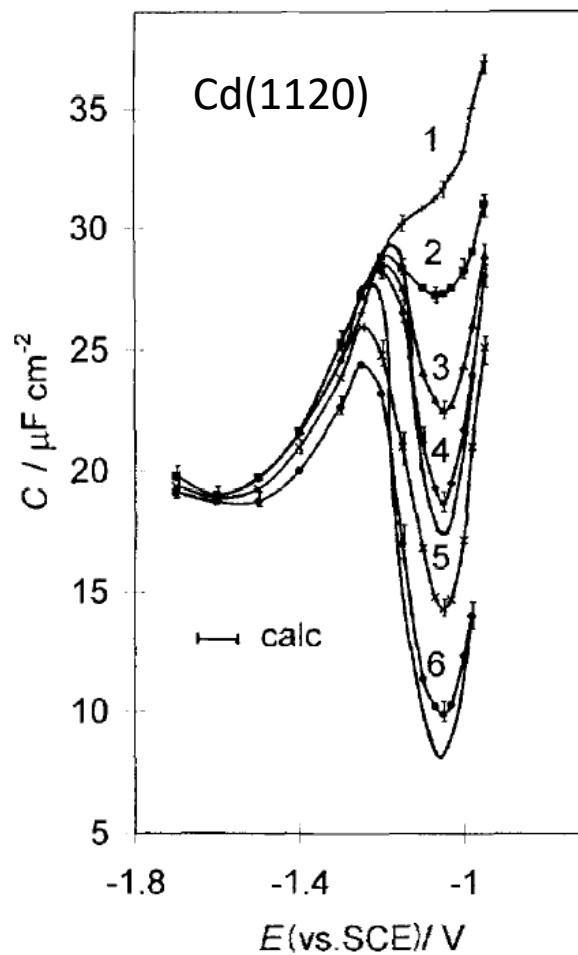
The digital approximation is:

$$Rq = \left[(Z_1^2 + Z_2^2 + \dots + Z_N^2) / N \right]^{1/2}$$

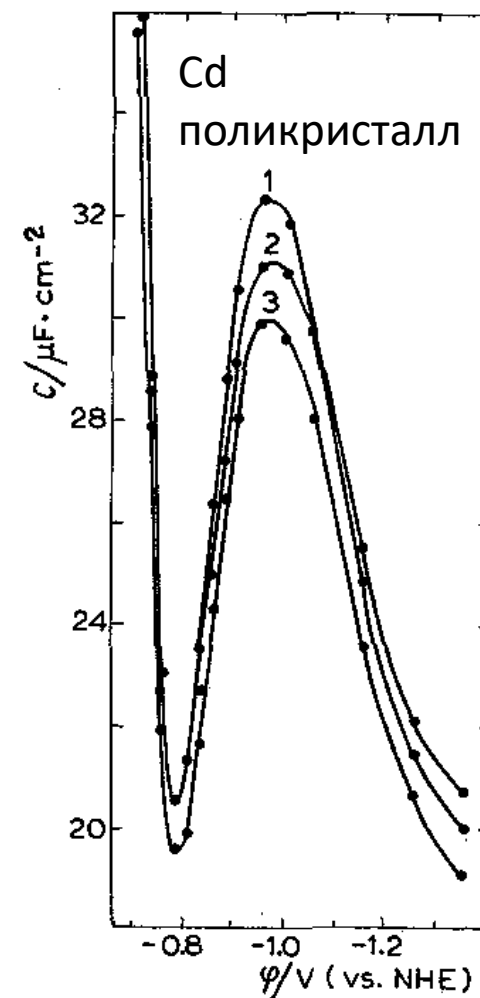
J. Electroanal. Chem. 413 (1996) 11 1-121



NaF, 0.1 mM – 0.1 M



LiClO₄, 1 mM – 0.1 M

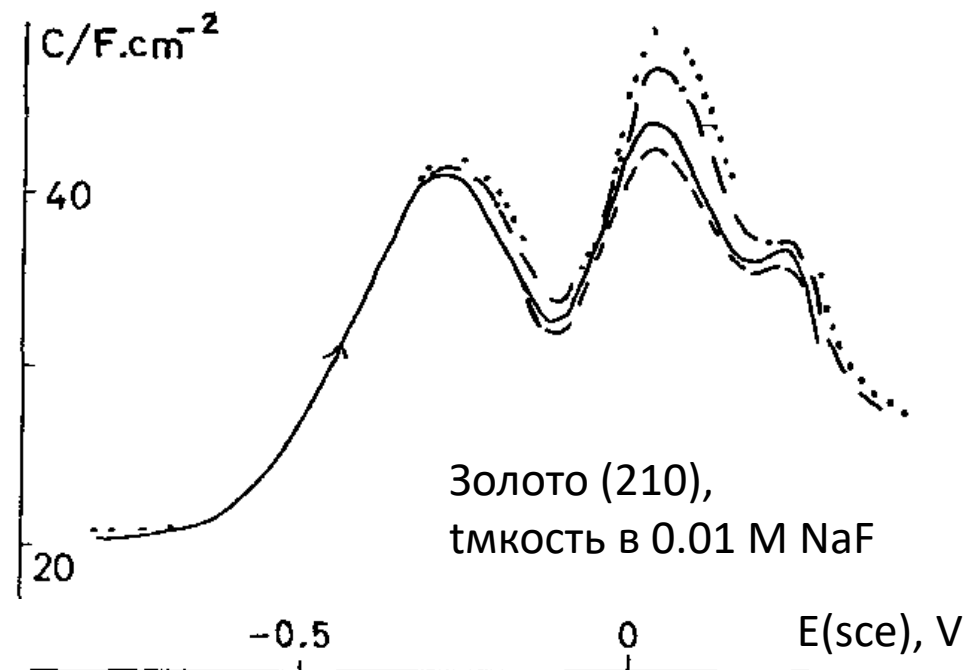
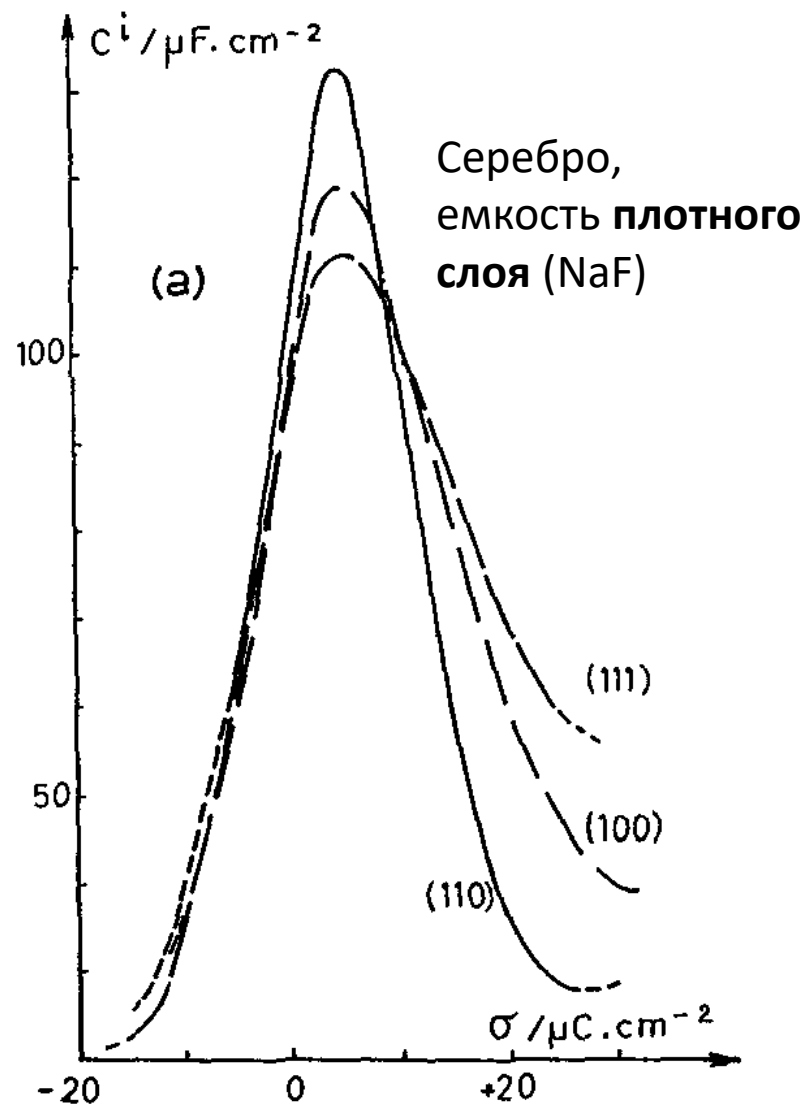


J. Electroanal. Chem.
40 (1972) 9-12

Нет сильной структурной чувствительности

J. Electroanal Chem. 145 (1983) 225-264

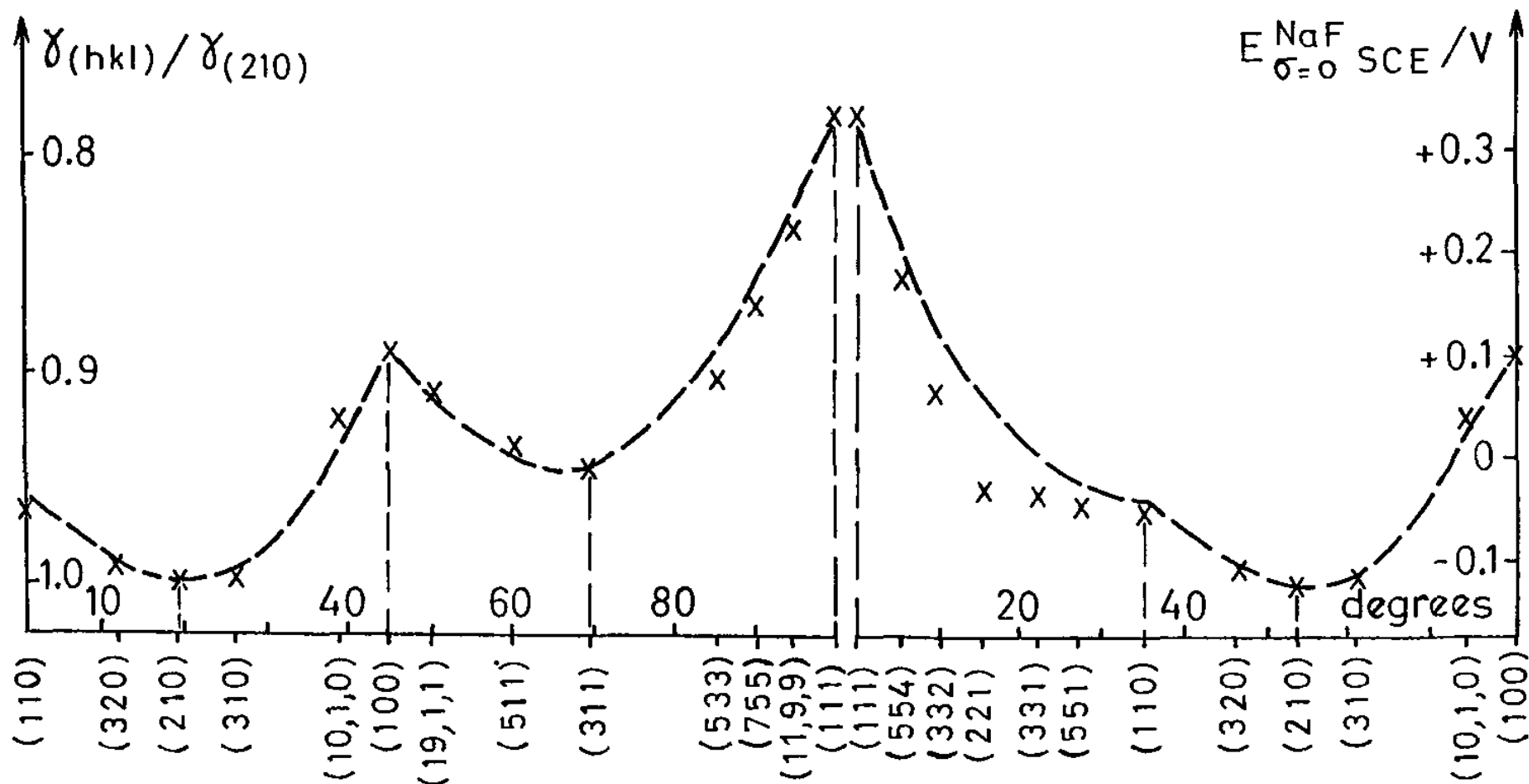
THE ELECTROCHEMICAL DOUBLE LAYER ON **sp** METAL SINGLE CRYSTALS
THE CURRENT STATUS OF DATA



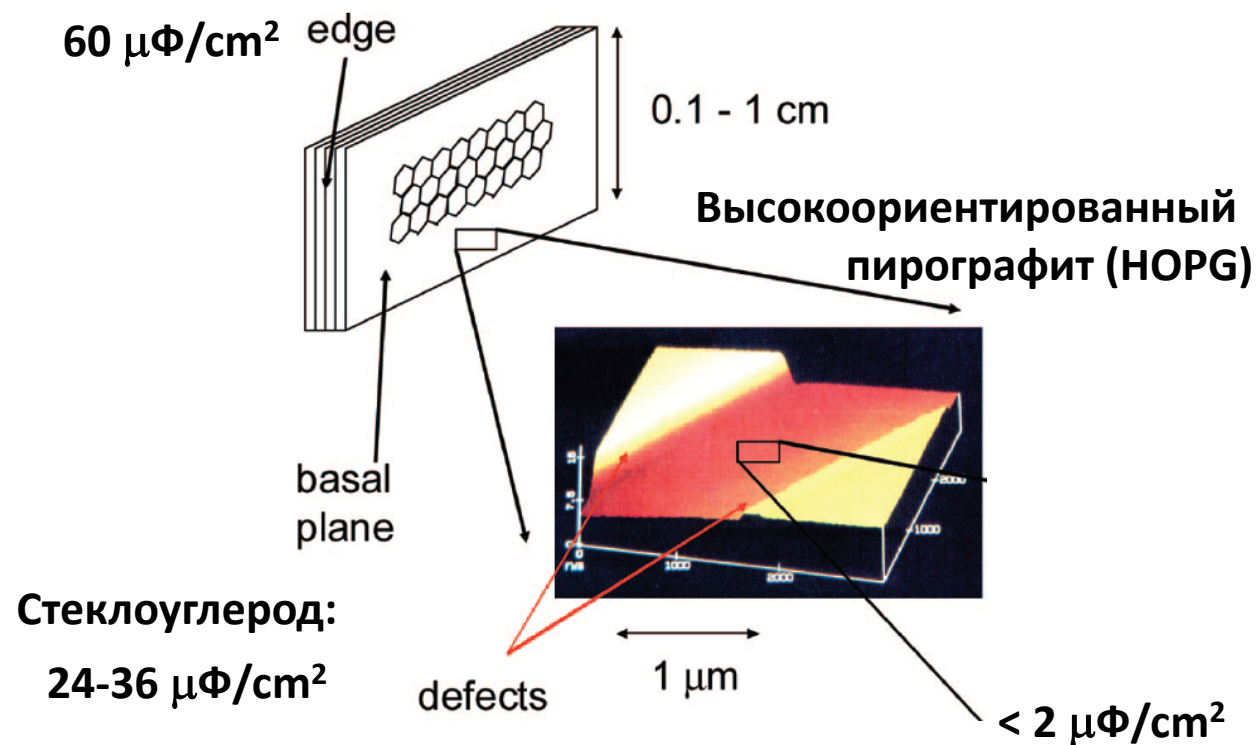
Табулированы также п.н.з. для граней Cu, Zn, Pb, Sn, Bi.

Еще см. Леви, Дамаскин, Багоцкая, в сб.
Итоги науки и техники. Электрохимия, (ВИНИТИ),
19 (1983) 3-46.

Золото: зависимость п.н.з. (x) и поверхностной энергии (---) от кристаллографической ориентации поверхности

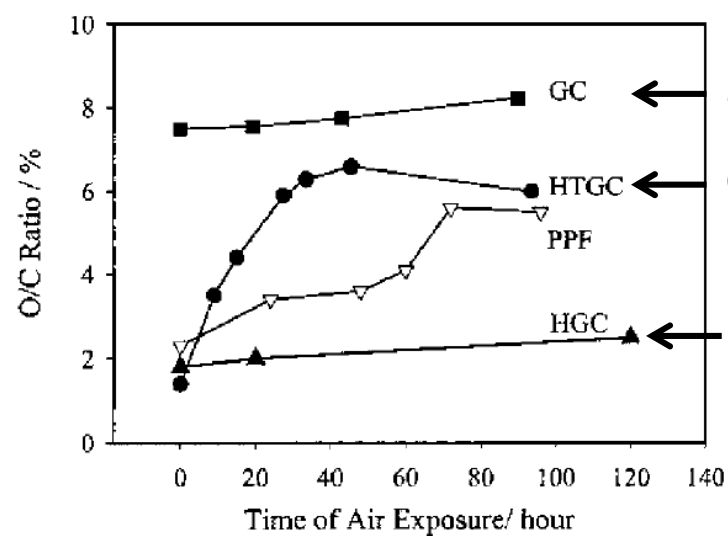


Углерод – не металл, и не всегда идеально поляризуемый электрод.



Стеклоуглерод:

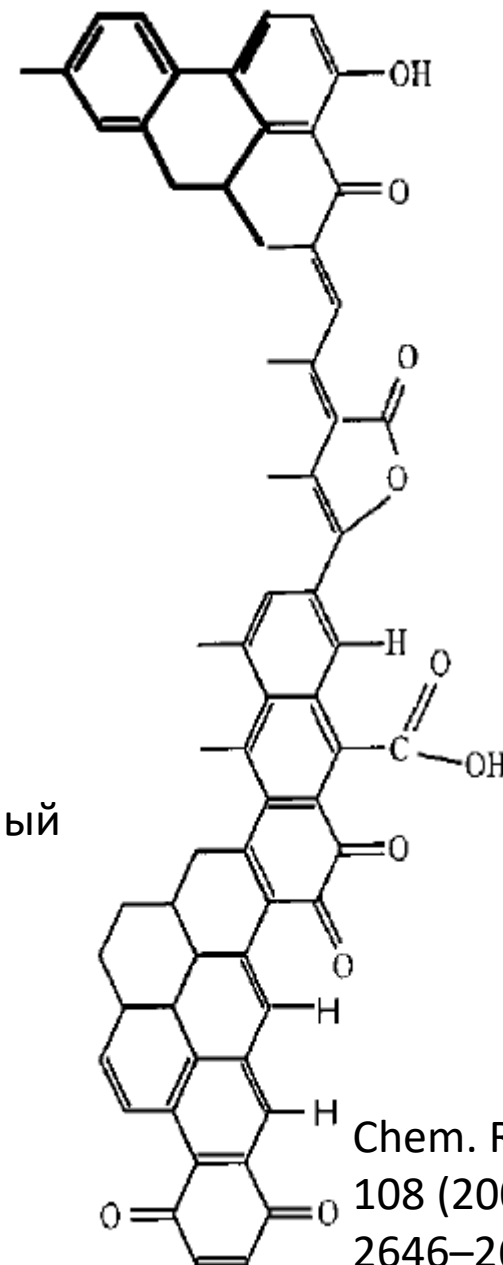
$24-36 \mu\text{F}/\text{cm}^2$



← механически полированный

← отожженный в H₂/N₂

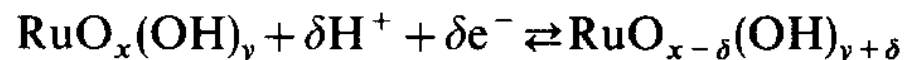
← H-плазменная обработка



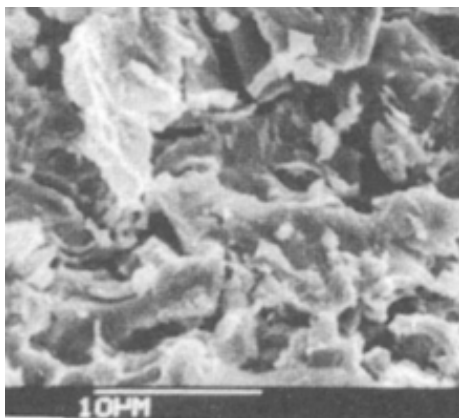
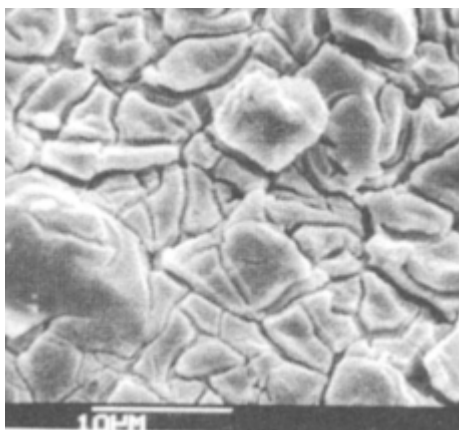
Chem. Rev.
108 (2008)
2646–2687

Оксиды переходных металлов НЕ являются идеально поляризуемыми электродами.
 Величина, часто называемая для них в литературе 'double layer capacity', отвечает перезарядке редокс-центров на поверхности.

Electrochim. Acta 35 (1990) 263-267



J. Electroanal. Chem. 396 (1995) 161 - 168



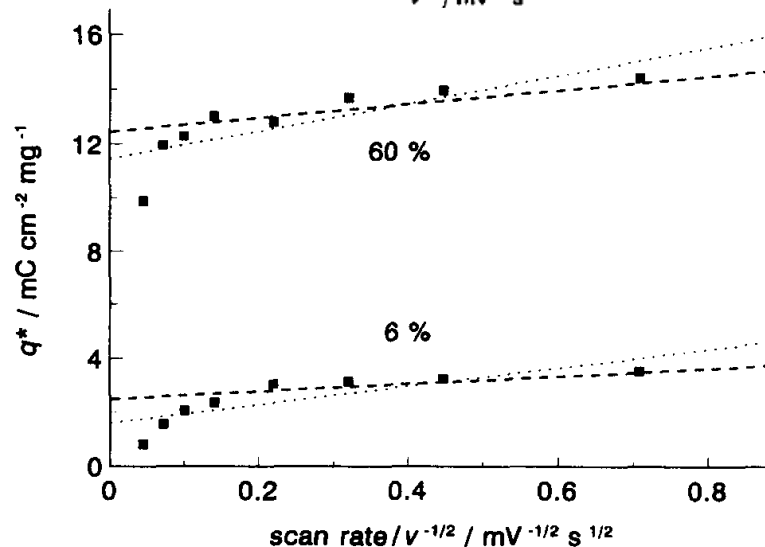
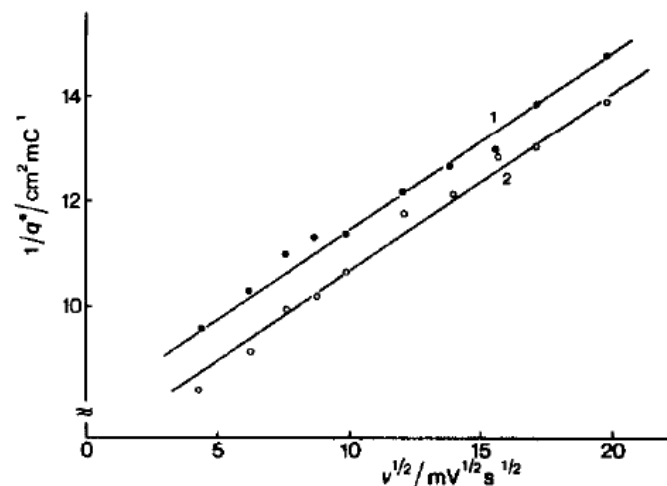
$$1/q, \sqrt{v} \quad q, 1/\sqrt{v}$$

$$q_{\text{T}}^* = q_{\text{i}}^* + q_{\text{s}}^*$$

«внутренняя»
поверхность

«внешняя»
поверхность

Это – сравнительная
оценка, а не коли-
чественный метод



В. Кулонометрические методы, основанные на адсорбции с переносом заряда

- Нужно независимо определить потенциал, отвечающий предельному (или фиксированному) заполнению адсорбатом
- Нужны основания чтобы считать, что перенос заряда «полный» (что образуется нейтральный адатом)
- Для поликристаллических поверхностей нужен «нормировочный множитель»
- Нужно корректно учесть «двойнослойный» вклад
- Не должно происходить реконструкции поверхности при адсорбции

Об адатомах: D.M. Kolb, Adv. Electrochem. and Electrochem. Eng. 11 (1978) 125 – 271.

В1. Оценка истинной поверхности по адсорции-десорбции водорода (только металлы группы платины)

Поликристаллическая Pt:

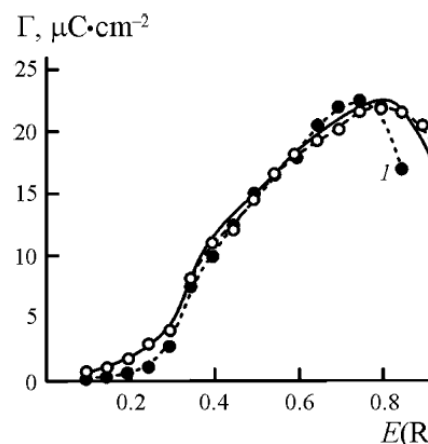
$1.31 \cdot 10^{15}$ ат/см² (210 мкКл/см²)



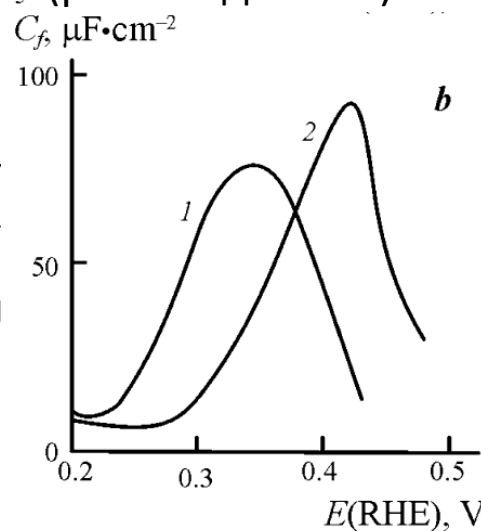
$$Q_t = -F\Gamma_H = Q_f - FA_H$$

полный
заряд

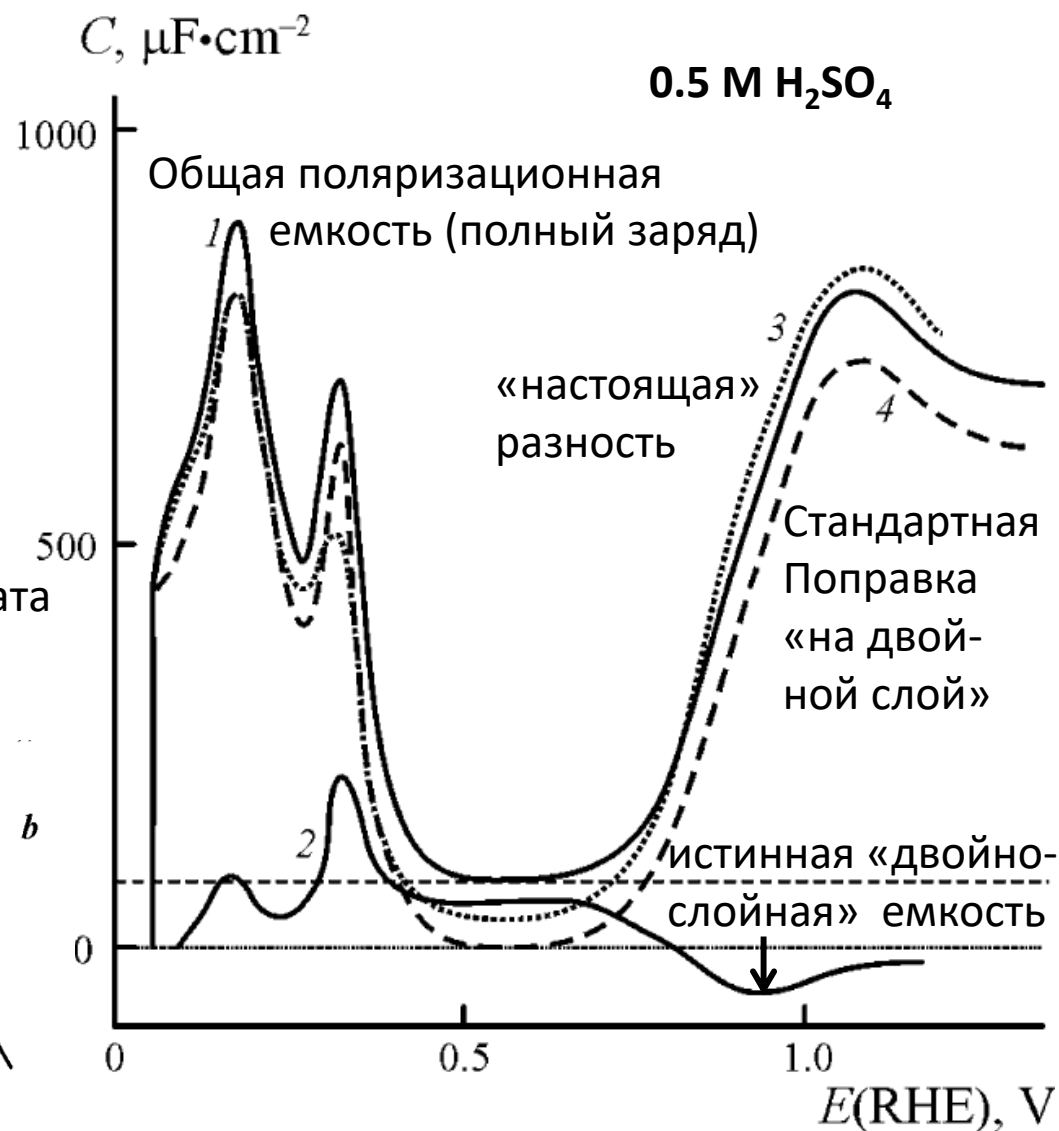
свободный
заряд



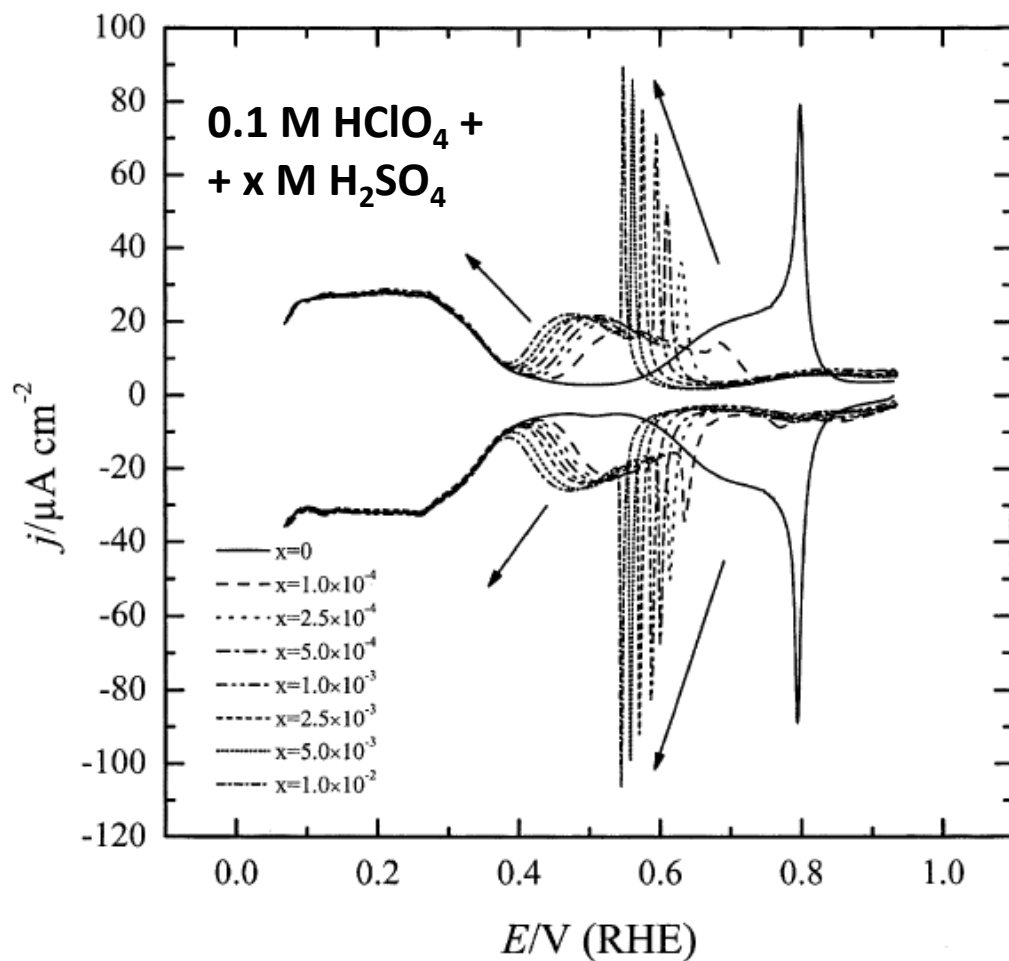
Адсорбция сульфата
на polyPt
(разные данные)



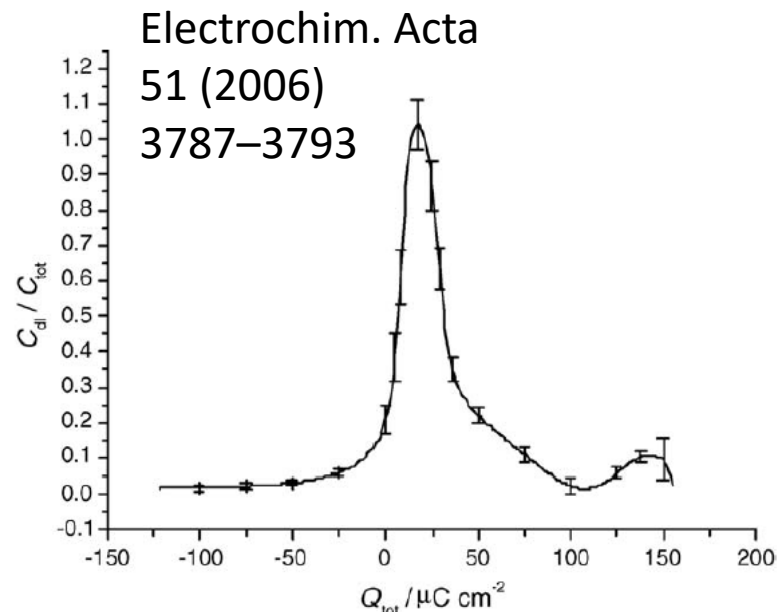
и что получается
если их продиф-
ференцировать



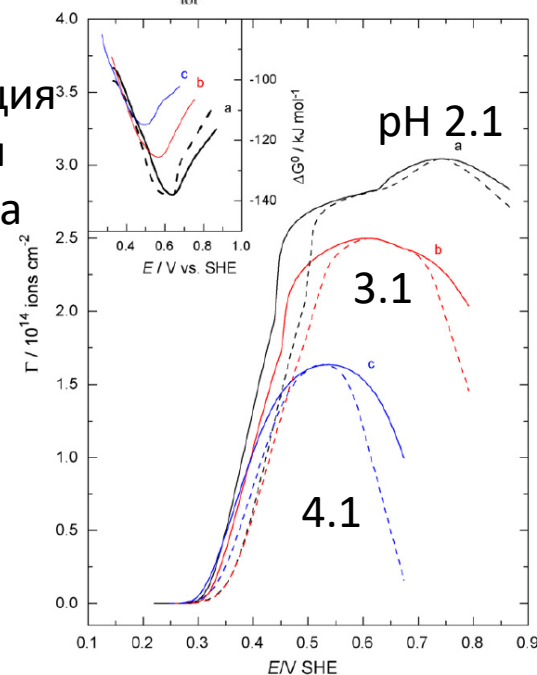
Монокристаллическая Pt, особый случай адсорбции сульфата на (111)



J. Electroanal. Chem. 534 (2002) 79/89



Конкуренция
сульфата и
гидроксидов



Electrochim. Acta 53 (2008) 6793–6806

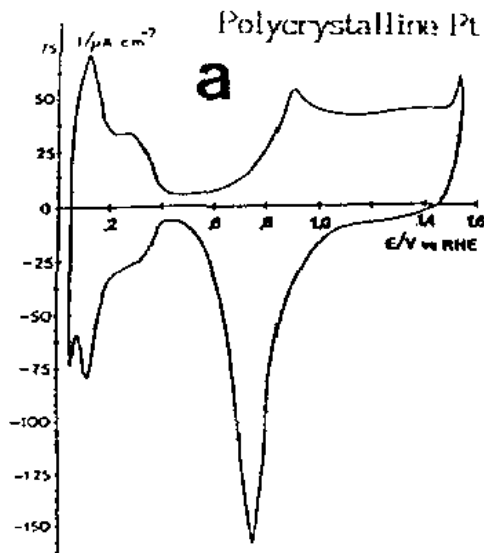
Rh, Ir – при 0 V (RHE) не достигается единичное заполнение

Pd – при $E < 0.20-0.25$ V (RHE) водород сорбируется

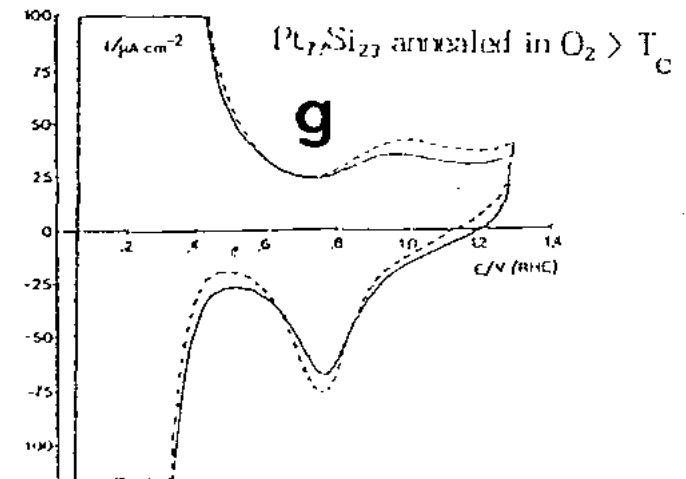
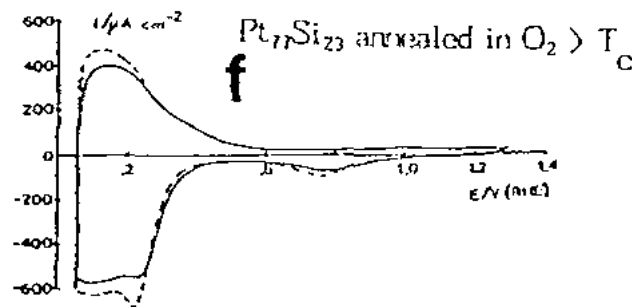
Ru, Os – области адсорбции водорода и кислорода драматически перекрываются

Для платиновых металлов на оксидных подложках – возможны значительные искажения из-за **spill over**

J. Electrochem. Soc. 136 (1989) 1910-1914



Pt на SiO₂:



В2. Оценка истинной поверхности по адсорции-десорбции кислорода

Поликристаллическая Pt: $420 \mu\text{Кл}/\text{см}^2$

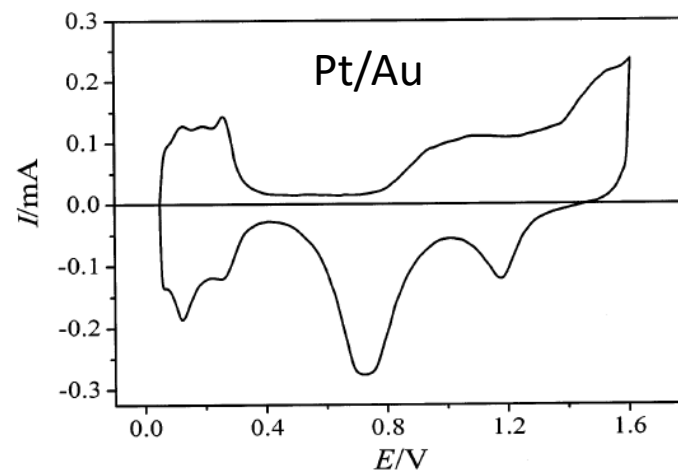
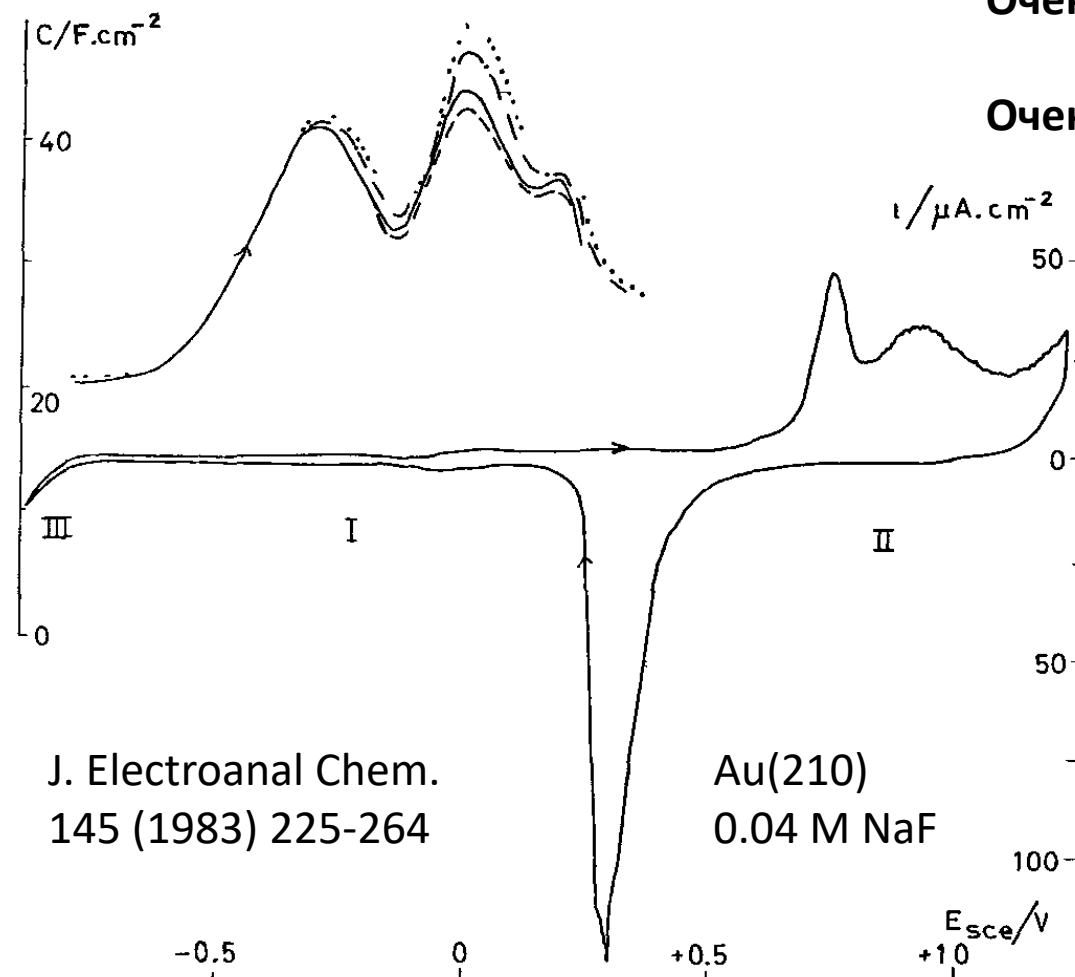
Поликристаллическое Au: $390 \mu\text{Кл}/\text{см}^2$

Неизбежная реконструкция поверхности

Возможность образования «высших
поверхностных оксидов»

Очень медленно (т.е. неравновесно)

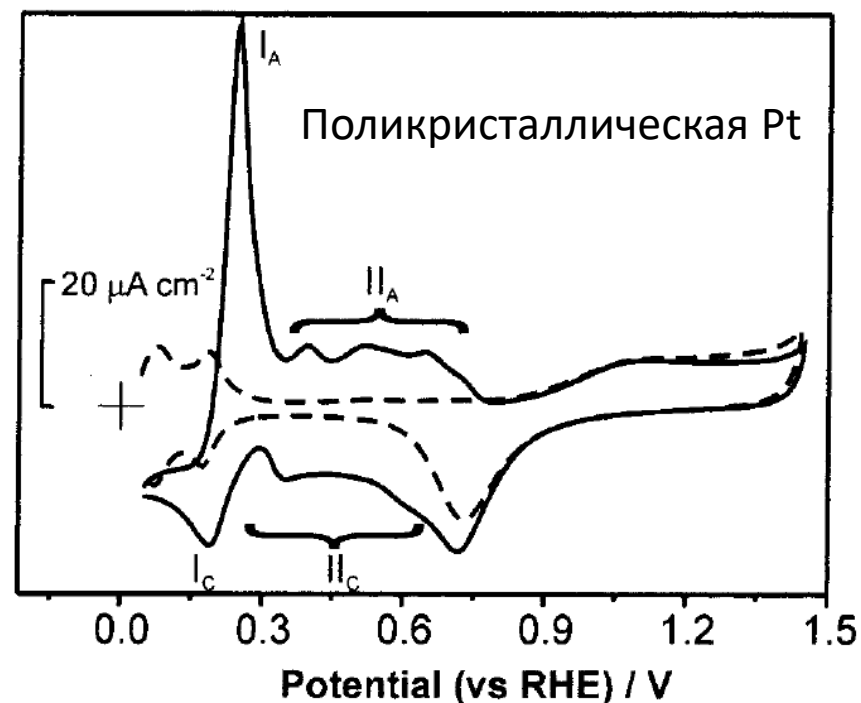
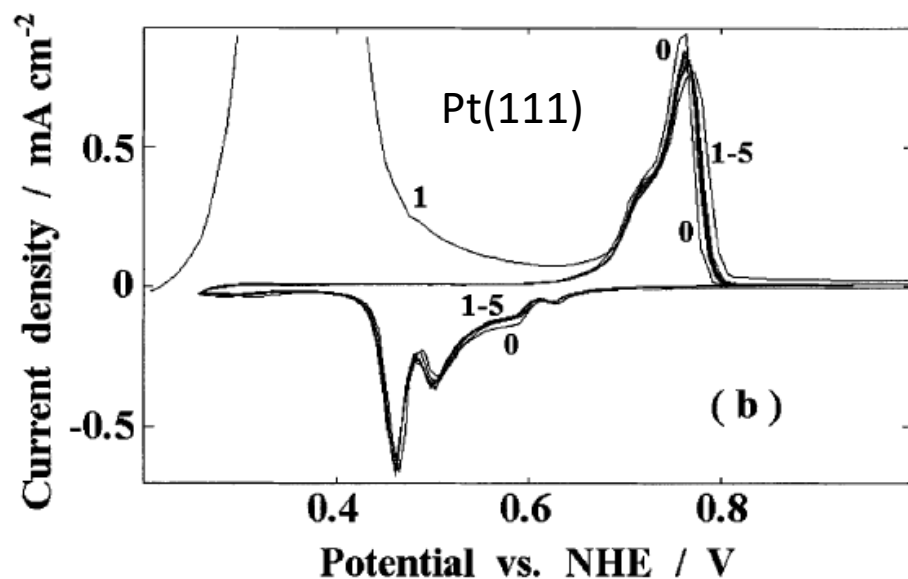
Очень условно известны потенциалы
достижения монослоя



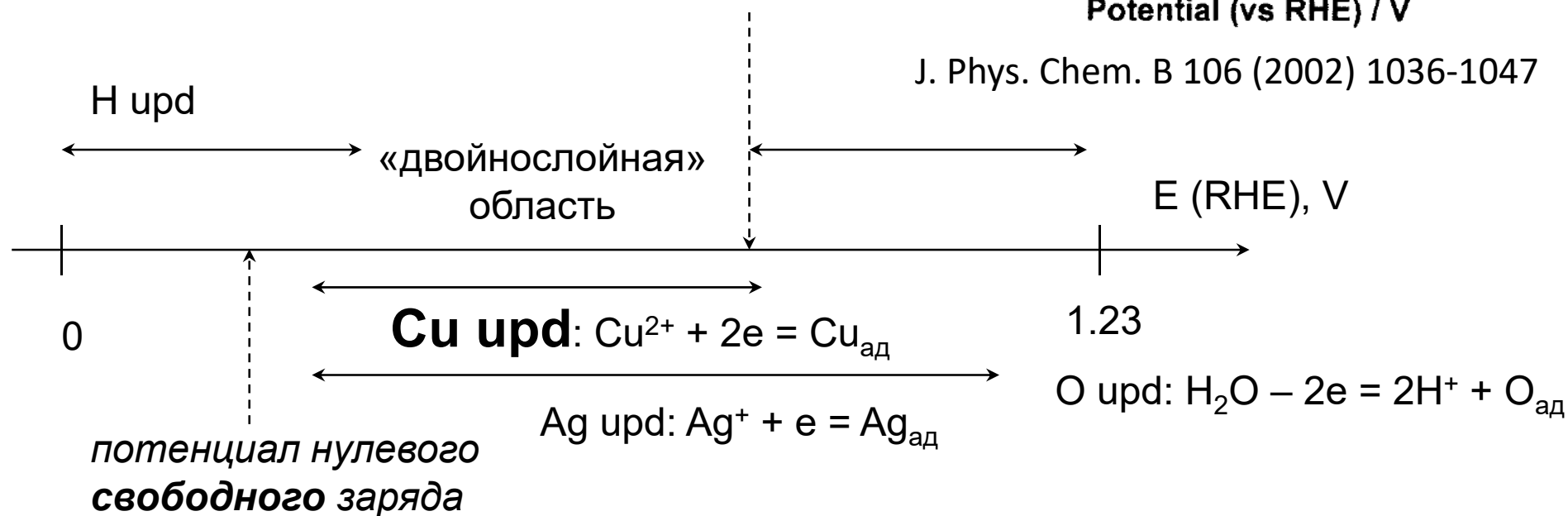
Но может быть полезно для
двухкомпонентных систем

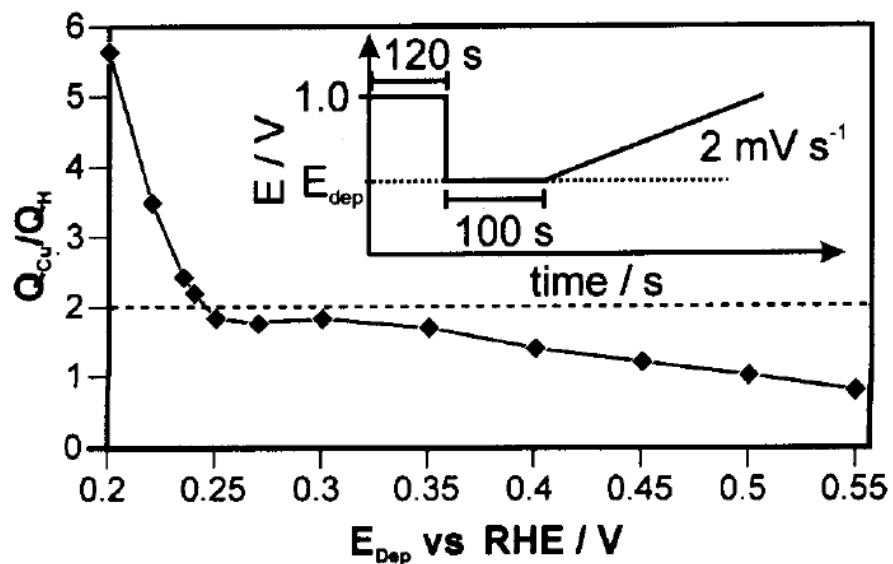
В3. Оценка истинной поверхности по адсорции-десорбции ионов/адатомов металлов

Electrochim. Acta 46 (2001) 3137–3145



J. Phys. Chem. B 106 (2002) 1036-1047

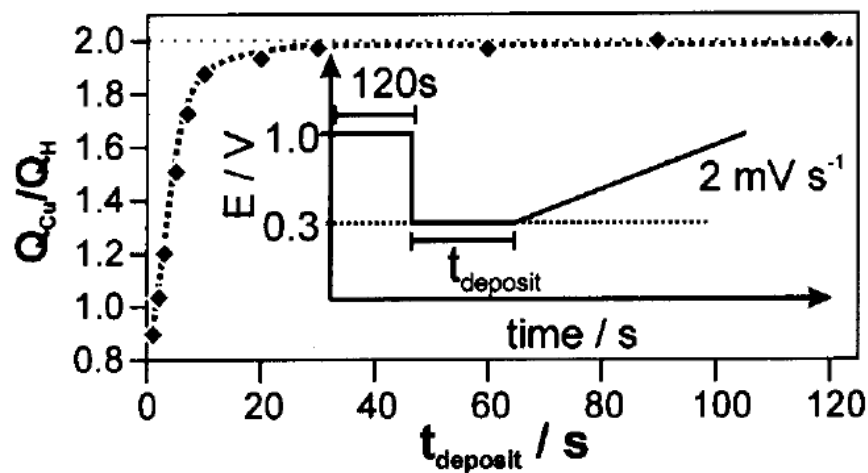




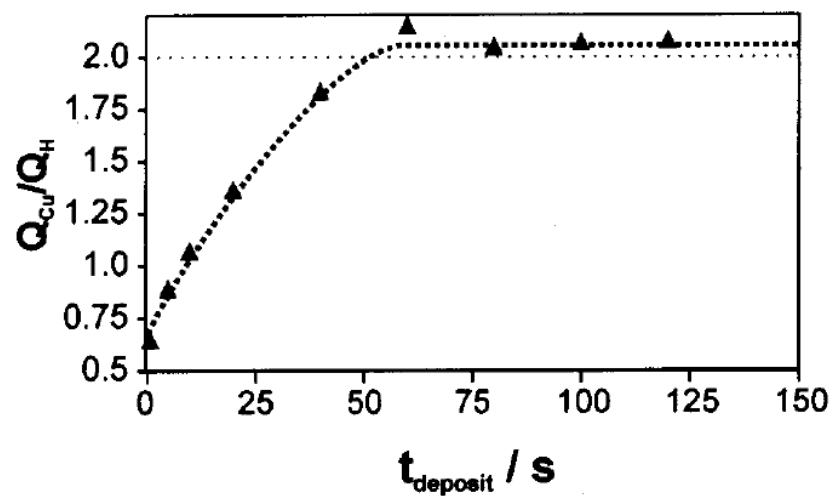
Стандартная методика:

- проверять зависимость заполнения от времени и потенциала осаждения атомов;
- проверять зависимость от скорости развертки при десорбции.

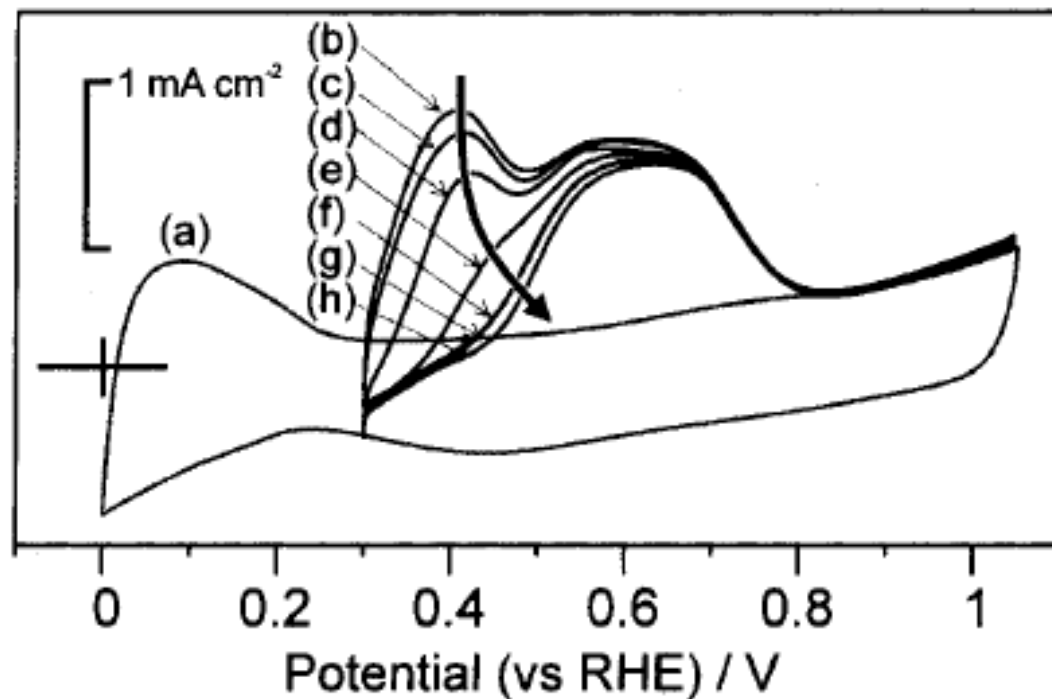
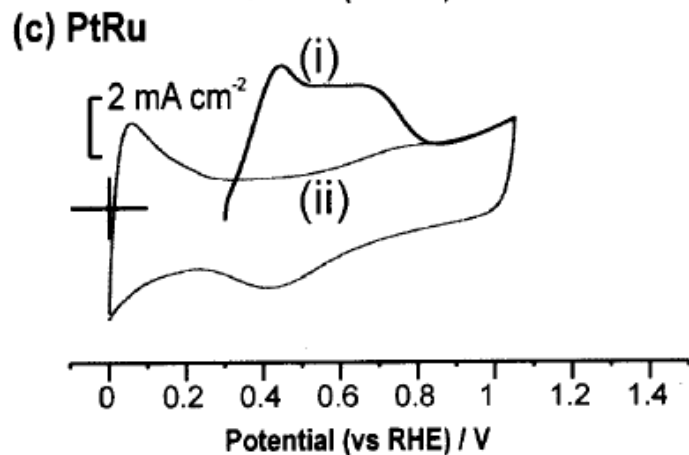
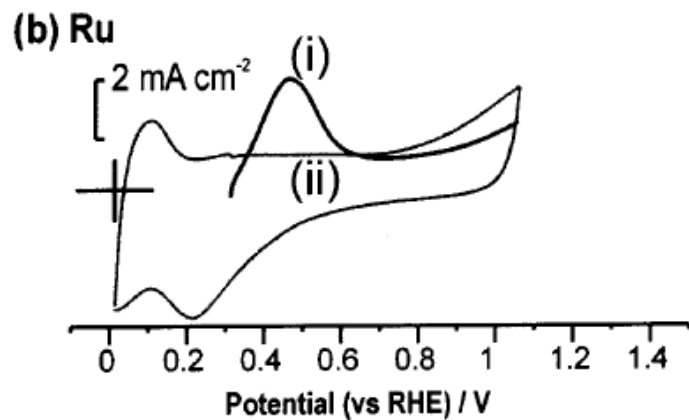
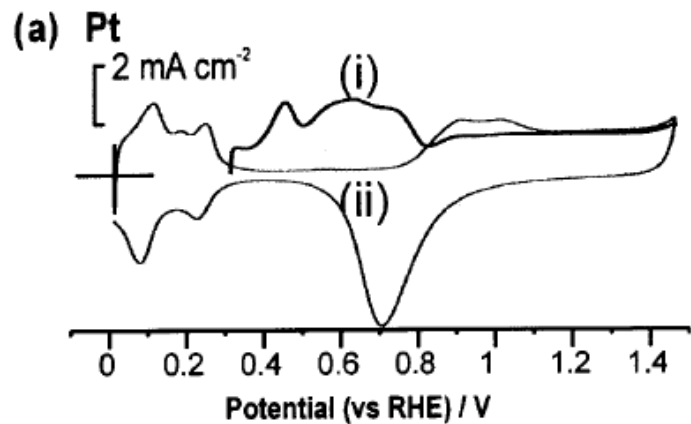
J. Phys. Chem. B 106 (2002) 1036-1047



Гладкая платина



Дисперсная платина на подложке (+ нафийон)

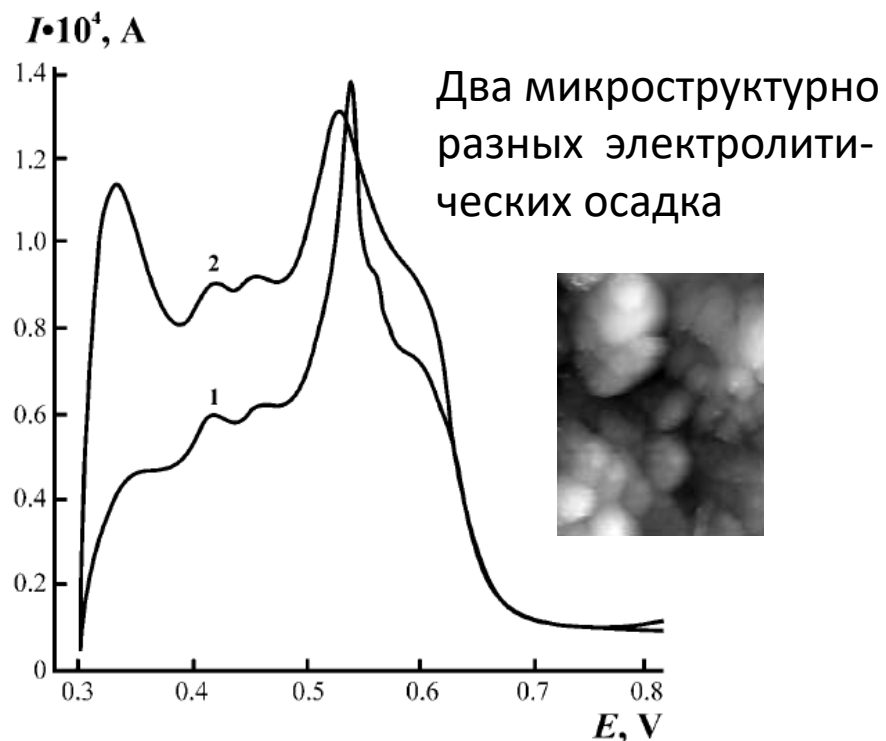


Предварительная поляризация (300 s):
 (b) 0.3, (c) 0.45, (d) 0.55, (e) 0.65, (f) 0.75, (g)
 0.85, (h) 0.95 V.

Адсорбции меди мешает адсорбированный кислород

Тем не менее, режим образования монослоя подобрать можно

Палладий

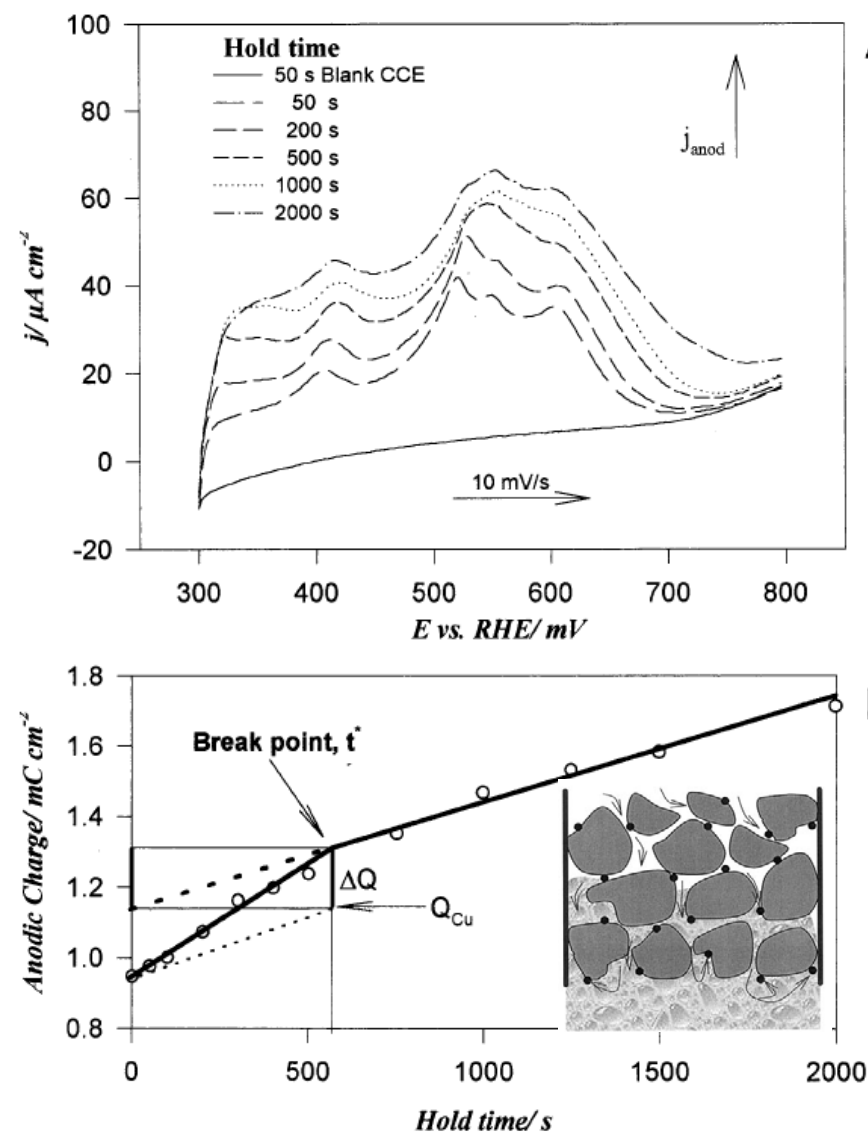


J. Solid State Electrochem. 5 (2001) 212-220

На всех металлах группы платины – очень высокая структурная чувствительность.

При медленной адсорбции значительная поправка требуется на вклад процесса образования $Cu(1+)$

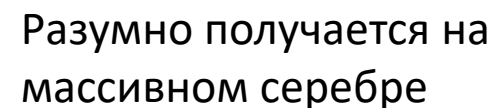
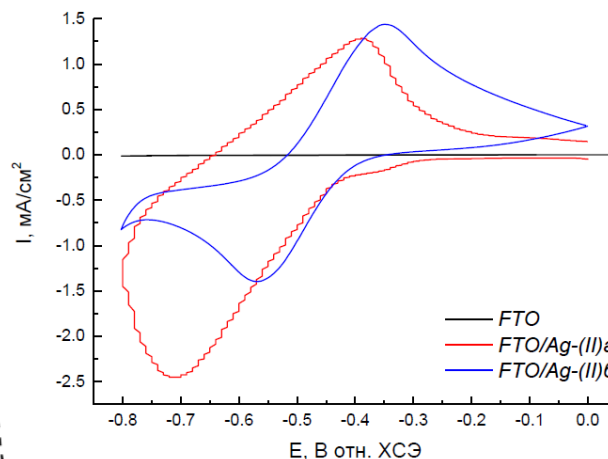
Композиционный Pd электрод



J. Electroanal. Chem. 466 (1999) 45–59

адатомов свинца.

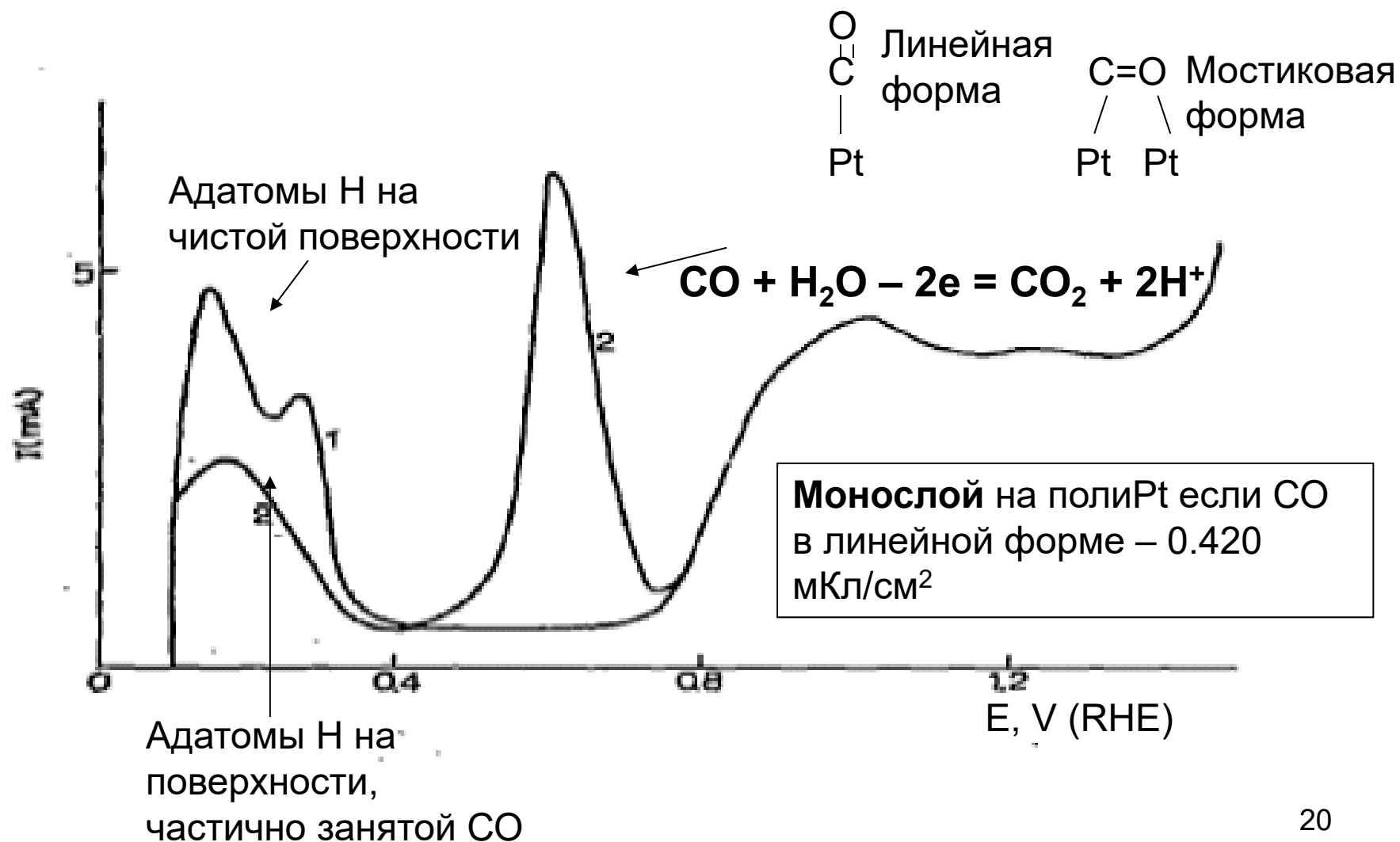
- искать границу UPD и OPD,
- проверять возможность словообразования.



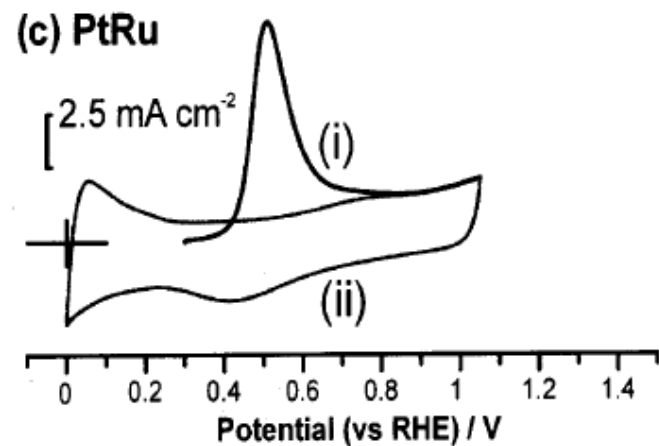
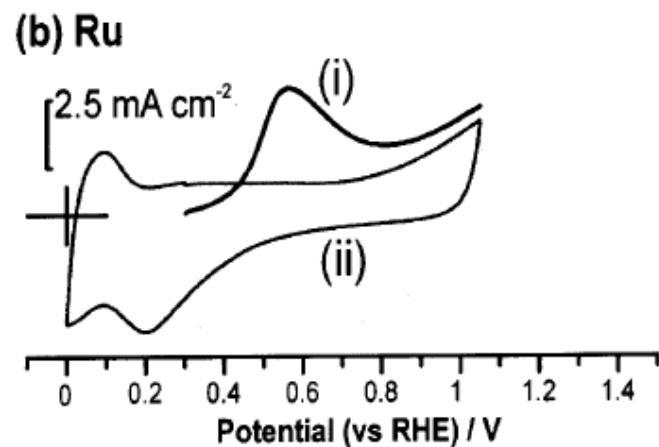
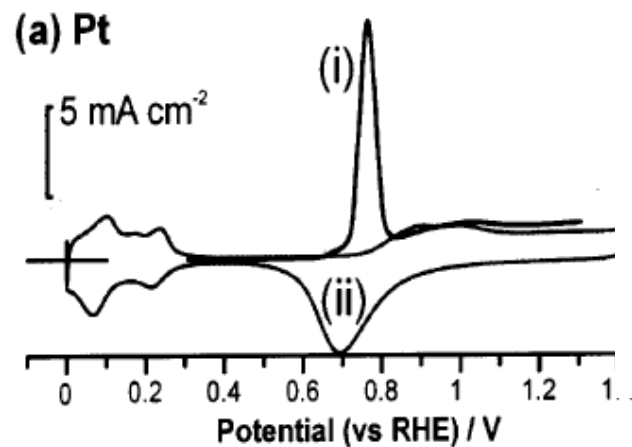
хуже на
дисперсном



С. Оценка истинной поверхности по десорбции молекул



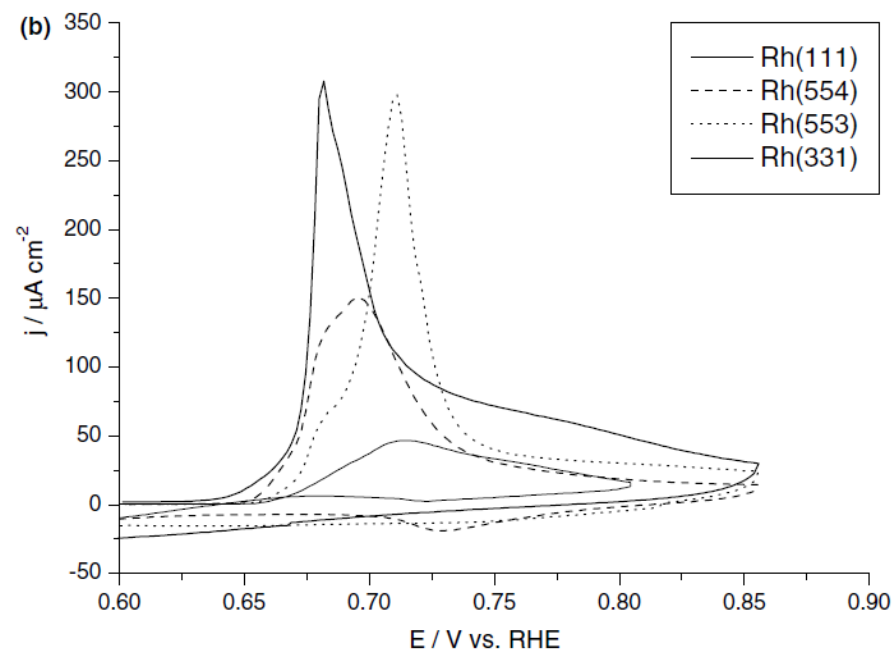
Значительная неопределенность
«нормировочного коэффициента»



Удельная поверхность, м²/г

	measurement method			
	N ₂ BET ^a	H adsorption	CO stripping	Cu stripping
Pt	50	53	52	55
Ru	15–25	NA	47	23
Pt–Ru	70–80	NA	69	74

J. Phys. Chem. B 106 (2002) 1036-1047



J. Electroanal. Chem. 572 (2004) 79–91

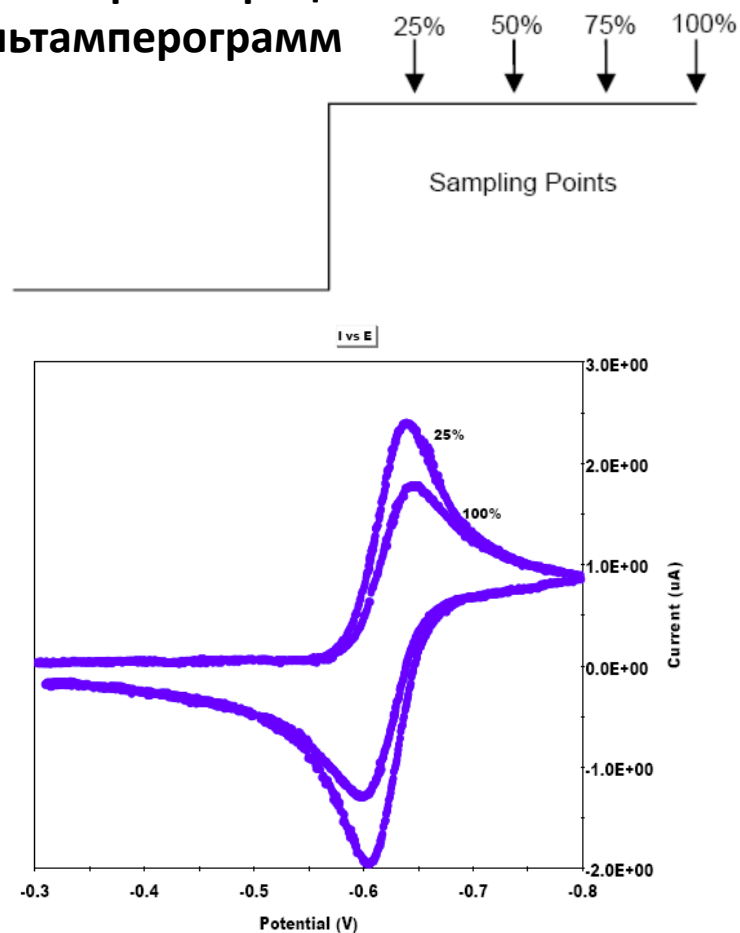
Очень высокая чувствительность к ступеням

D. Оценка (какой?) поверхности по вольтамперограммам процессов с диффузионным контролем

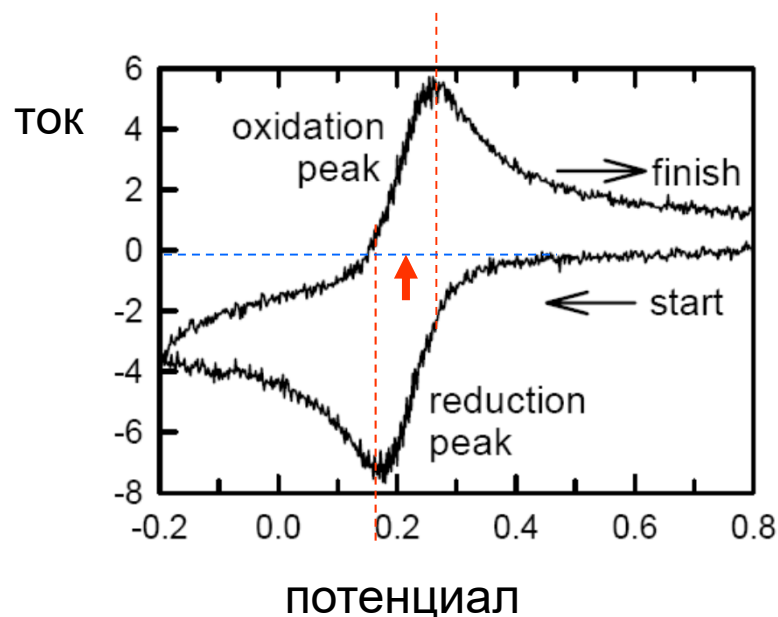


Определяется вклад в поверхность только от шероховатости, размеры которой превышают толщину диффузионного слоя.

Техника регистрации вольтамперограмм

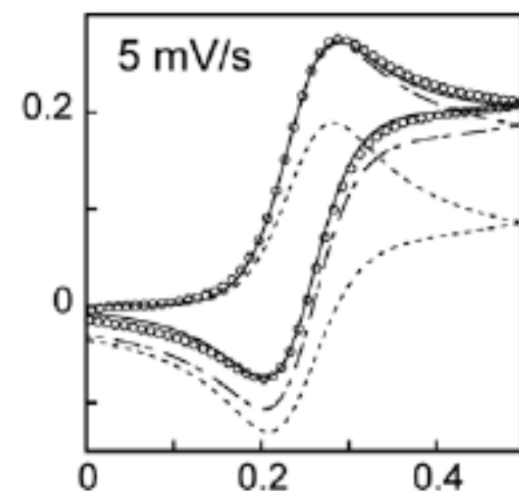
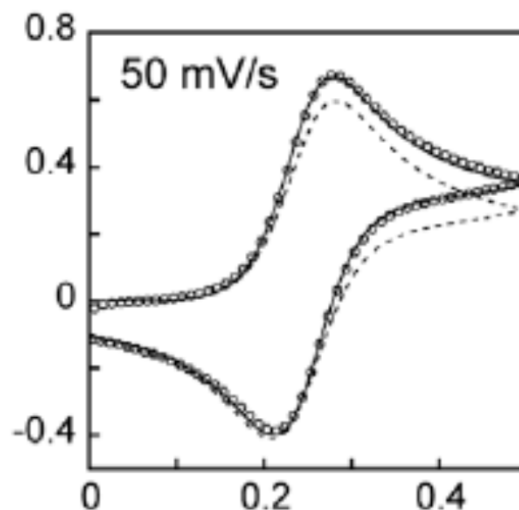
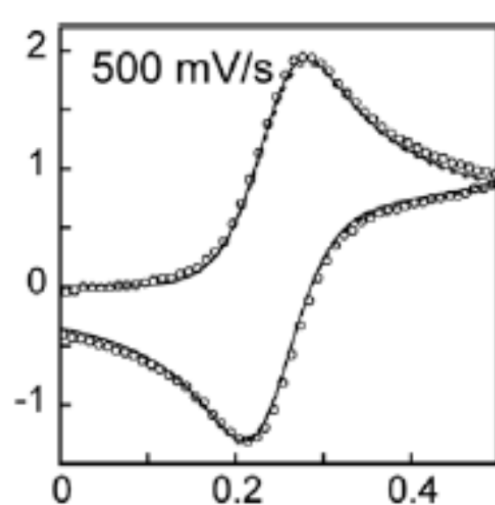


$$I_p = k n^{3/2} \textcircled{A} D^{1/2} C^b v^{1/2}$$



Проверять вклад токов заряжения,
исключить или учесть омический скачок,
использовать пределы потенциала не
менее 200 мВ от пиков,

стандартный реагент - гексацианоферрат – использовать только с избытком
фонового электролита!



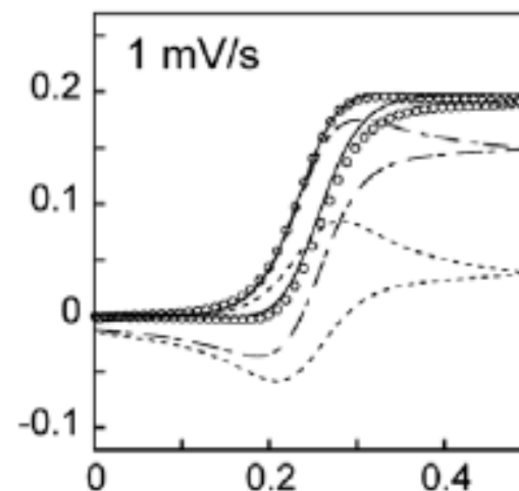
2 mM $K_4Fe(CN)_6$ /1 M KCl.

○ Эксперимент

----- Планарная диффузия

-.-.-.-.- Диффузия к полусфере

———— Диффузия к полусфере + естественная конвекция



На микроэлектроде – только высокие скорости