Лекция 5 (20.03.2019)

Совершенно поляризуемые электроды. Физические методы исследования адсоратов.

Адсорбция с переносом заряда, адатомы

Соадсорбция ионов и атомов

Потенциалы нулевого полного и свободного заряда

Необратимая адсорбция

In situ физические методы исследования адсорбции

- оптические
- рентгеноспектроскопические
- дифракционные
- зондовые
- кварцевое микровзвешивание

http://www.elch.chem.msu.ru/rus/wp/index.php/opotok/

Снова классификация электродов
(теперь - связанная с особенностями их заряжения)

Идеально поляризуемый: весь подводимый заряд затрачивается только на изменение свободного заряда электрода, компенсируемого адсорбцией ионов. *Про такие электроды была речь в лекции Interface_I.*

Совершенно поляризуемый: подводимый заряд затрачивается как на изменение свободного заряда электрода, так и на протекание реакции

$$\mathrm{Ox} + ne^- \rightleftharpoons \mathrm{Red}$$

в которой реагент и продукт (Ox и Red) находятся исключительно в адсорбированном состоянии.

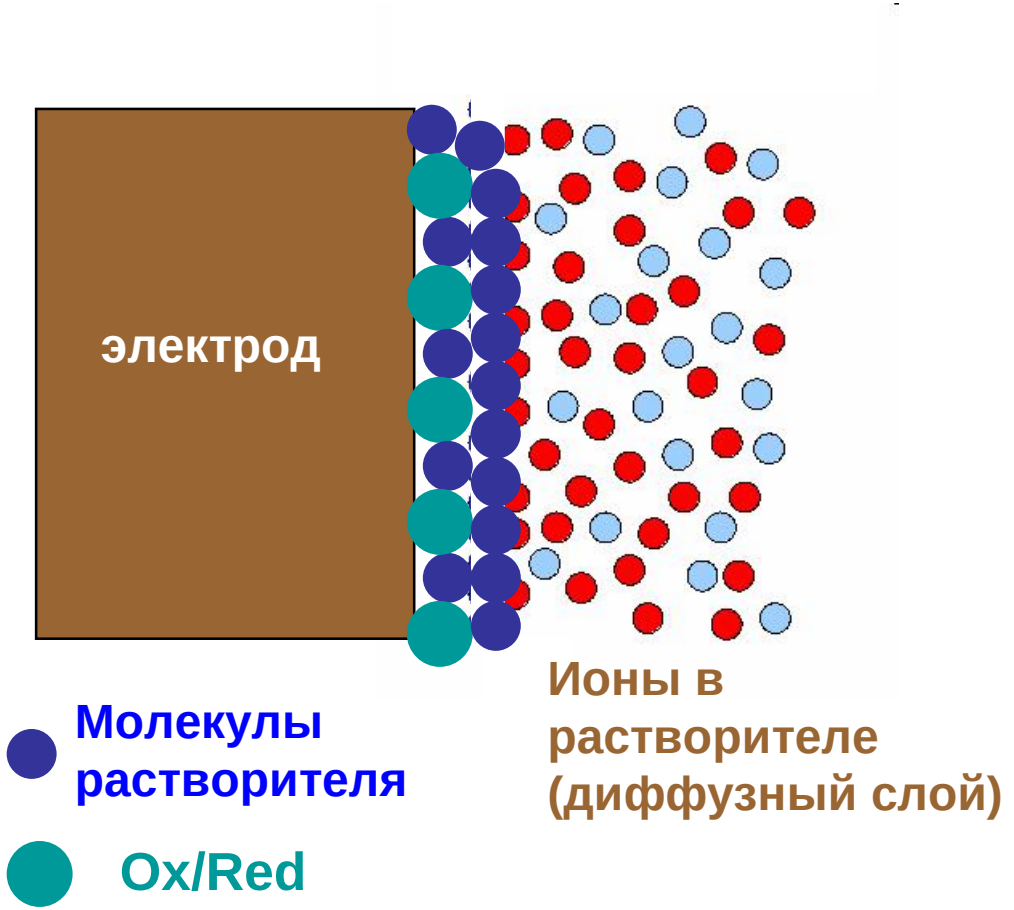
В обоих случаях в стационарных условиях при постоянном потенциале ток не протекает (заряжение заканчивается). Если же Ox и(или) Red существуют в растворе, ток продолжает течь все время – **это неполяризуемый электрод**.

Строение межфазной границы, совершенно поляризуемый электрод (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):

$H_3O^+ + e(Pt) = Pt\_H_{ad} + H_2O$

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

полный заряд — свободный заряд

$$dE = \frac{d\sigma_{H^+}}{F} - \frac{d\sigma_H}{F}$$

$$d\sigma = -\Gamma_H d\sigma_H - \Gamma_{H^+} d\sigma_{H^+} - \sum_{i \neq H, H^+} \Gamma_i d\sigma_i$$

Эксперимент:

Вольтамперометрия
(E = E_{начальн} +vt → I)

$$\Delta Q = const \cdot v$$

Хронопотенциометрия
(кривые заряжения,
I = const → E)

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

$$\longrightarrow A_i(E)$$

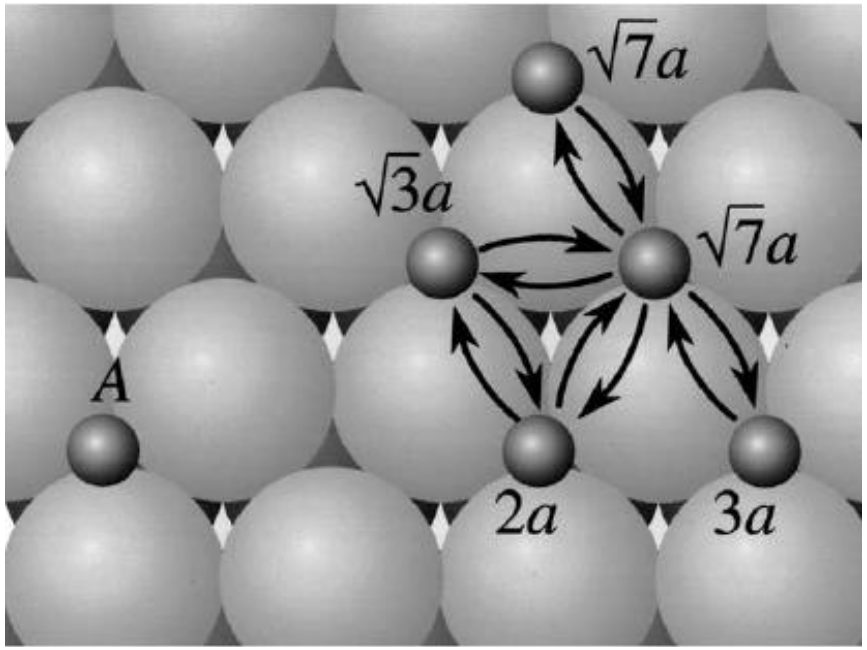
Поправка на заряжение ионного «двойного слоя»

Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 182–183 (2002) 5–16

Heterogeneous catalysis on atomic scale

Gerhard Ertl*

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 4-6, D-14195 Berlin, Germany



"Most finely divided catalysts must have structures of great complexity. In order to simplify our theoretical consideration of reactions at surfaces, let us confine our attention to reactions on plane surfaces. If the principles in this case are well understood, it should then be possible to extend the theory to the case of porous bodies. In general, we should look upon the surface as consisting of a checkerboard ..."

I. Langmuir, *Trans. Faraday Soc.* **17** (1922), 607

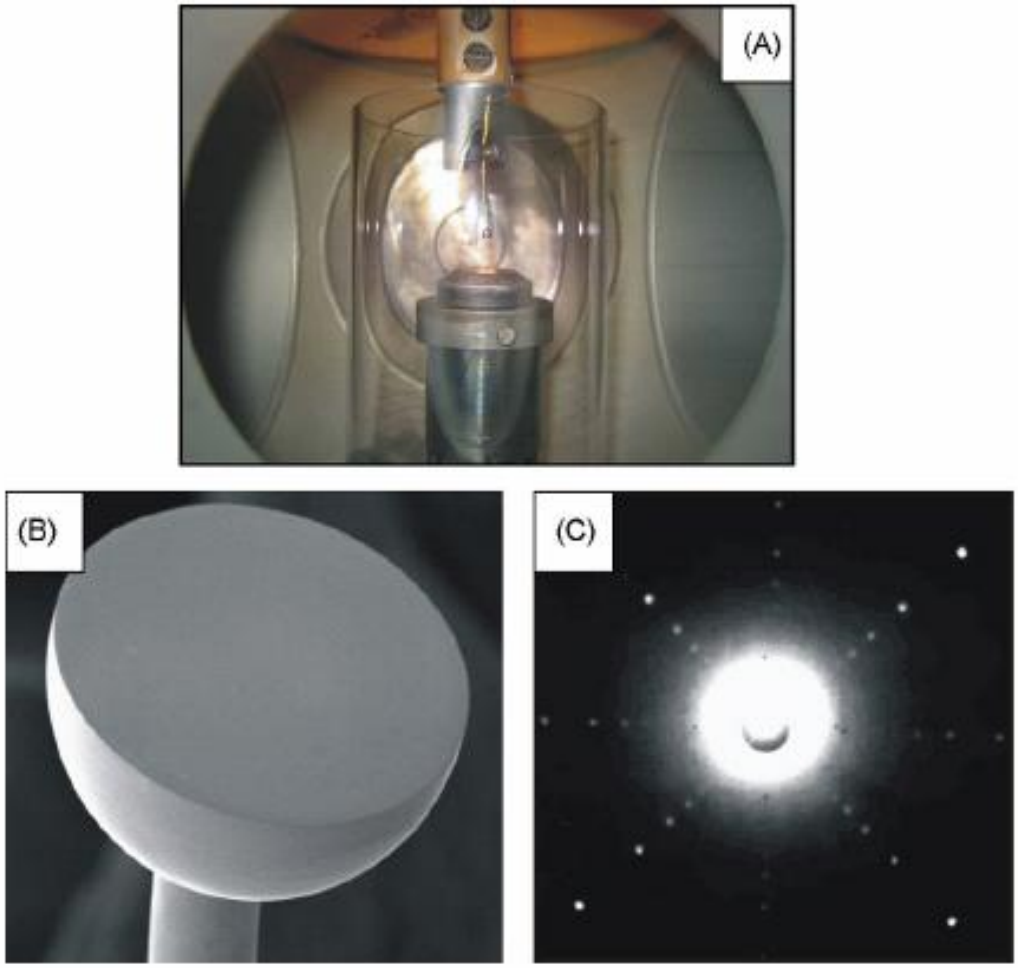
Ru(0001): Residence times at various distances *d* to neighbouring adatom τ [ms] at 300 K

d/a_0	√3	2	√7	3	∞
τ	14	220	66	43	60

Из нобелевской лекции (2007), http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2007/ertl-lecture.html

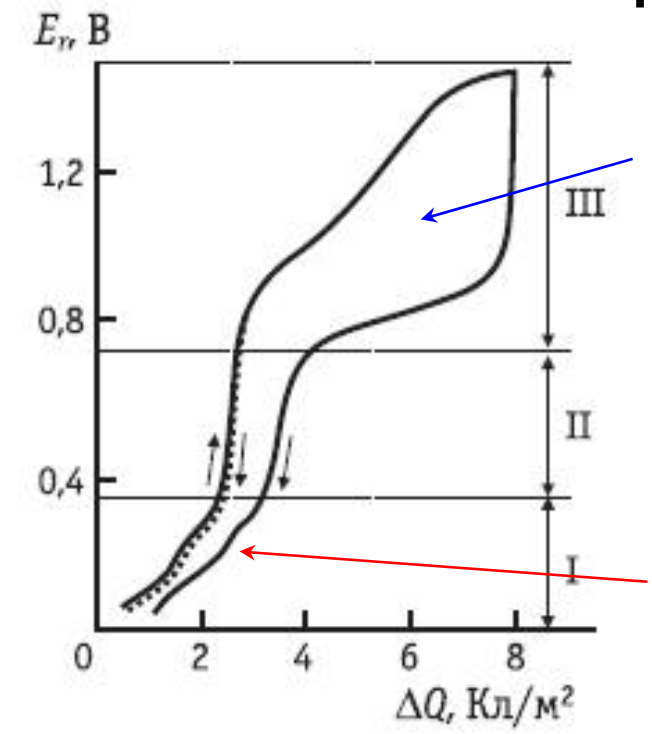
Монокристаллические электроды

Получение: метод J. Clavilier

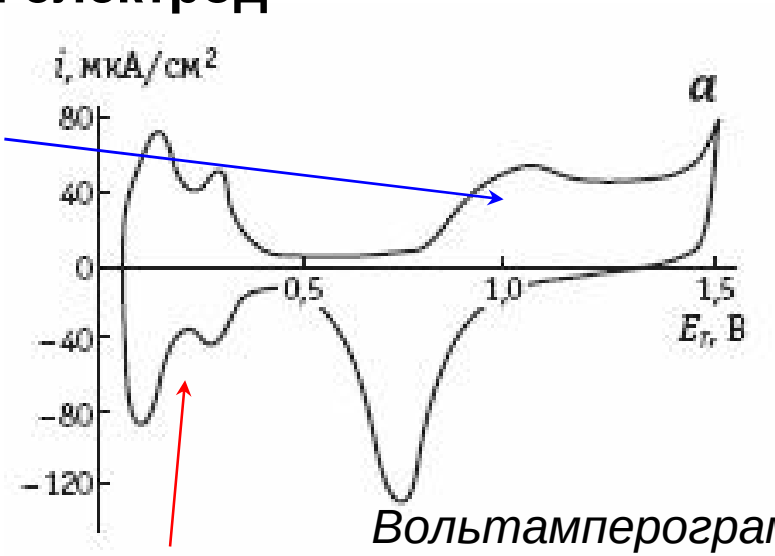


Кривая заряжения

Платиновый электрод

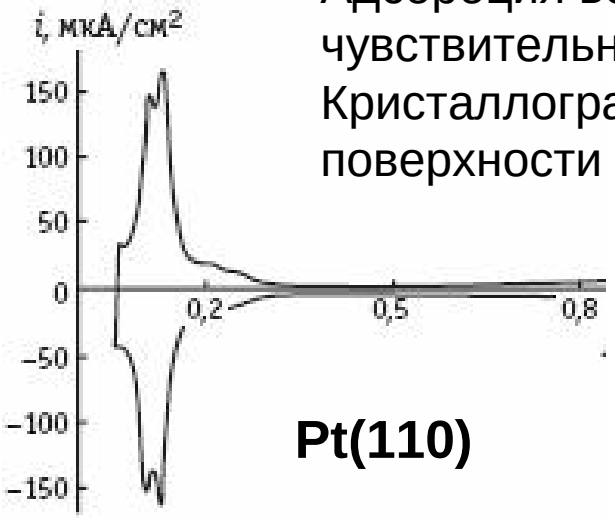


Адсорбция кислорода



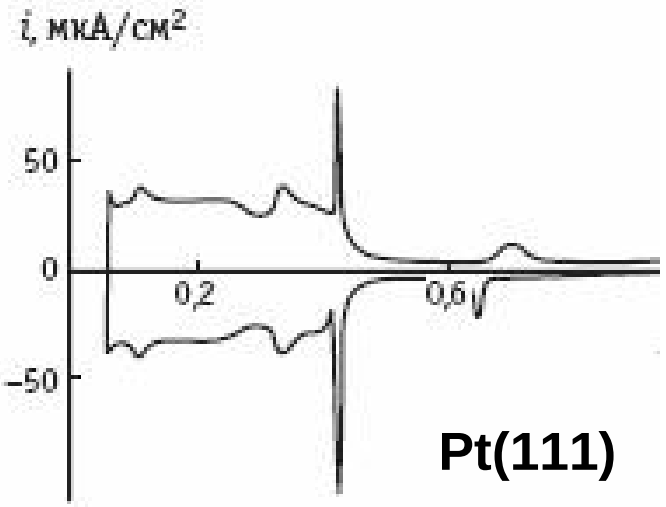
Адсорбция водорода

Вольтамперограмма (заряд aQ можно рассчитать по площади под кривой)



Адсорбция водорода чувствительна к Кристаллографии поверхности

Pt(110)



Pt(111)

7.2

Адсорбционный метод изучения заряженных межфазных границ (определение изменения поверхностной концентрации)

Оценки:

- заряд *идеально поляризуемого* электрода в реальных системах может достигать 30 мкКл/см^2;
- полный заряд *совершенно поляризуемого* электрода может изменяться на 200-400 мкКл/см^2

↓

Изменение состава раствора в результате формирования адсорбционного слоя на 1 см^2 истинной поверхности не превышает 1 наномоля

Метод радиоактивных индикаторов

↓

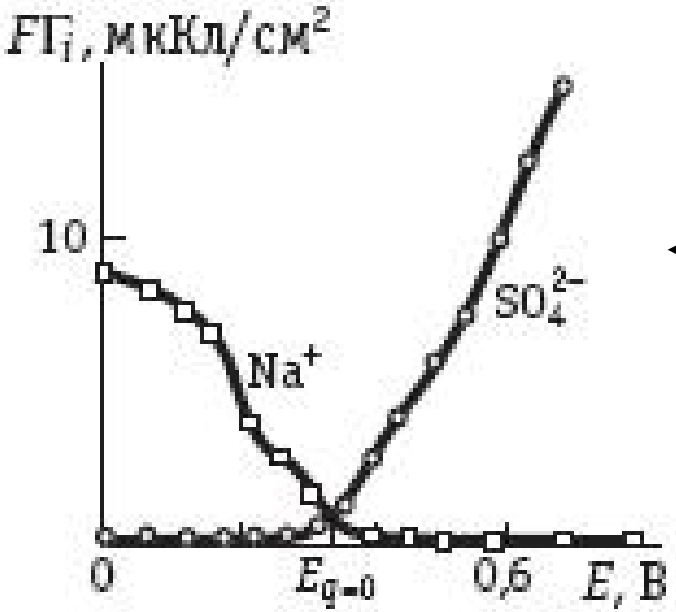
Прямое определение адсорбции возможно на электродах с развитой поверхностью из малого объема раствора

↖ титрование

↑ спектрофотометрия

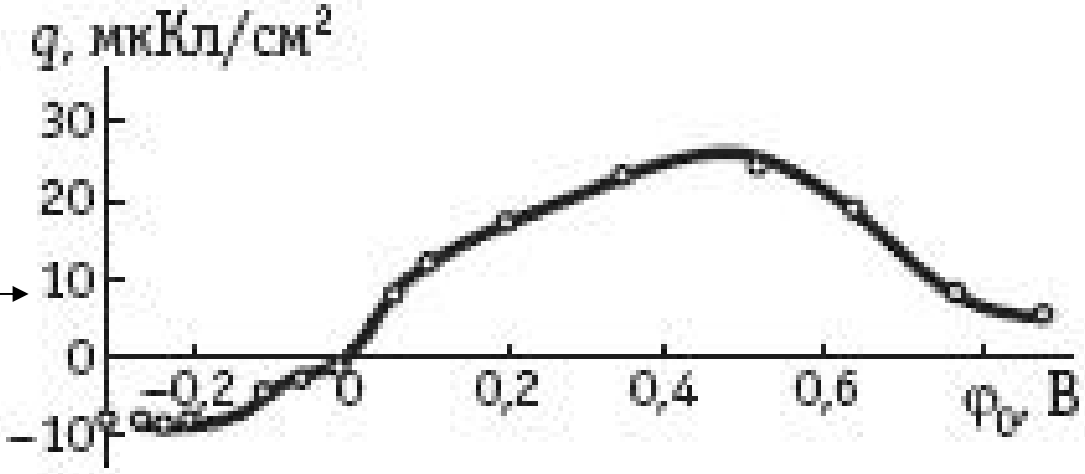
↗ электропроводность

Адсорбция ионов – свободный заряд



← Метод радиоактивных индикаторов

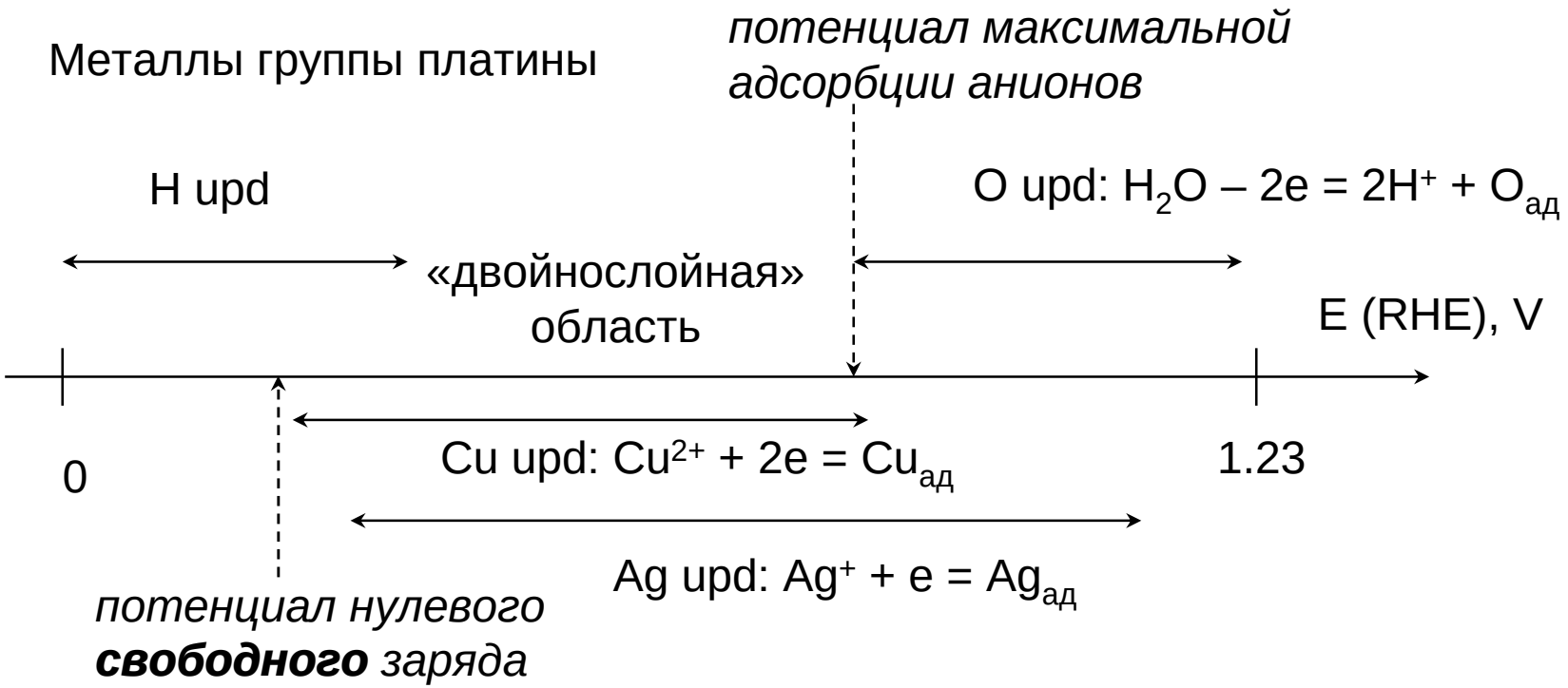
Адсорбционный метод →



7.6

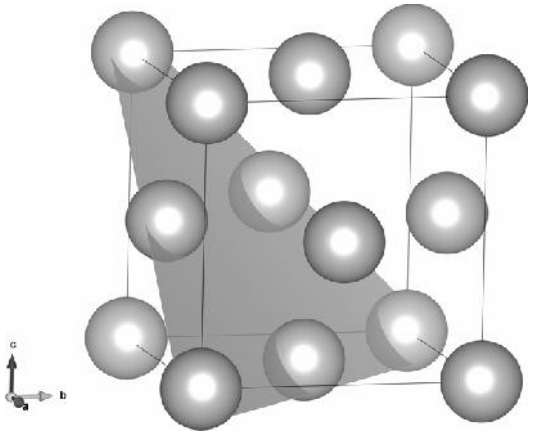
Совершенно поляризуемые электроды - соадсорбция

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

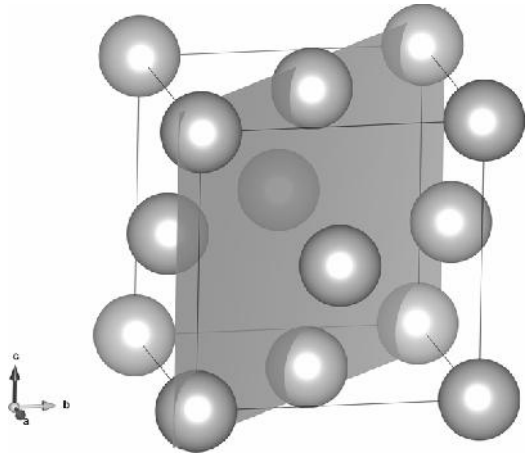


RHE – reversible hydrogen electrode
(обратимый водородный электрод в том же растворе)

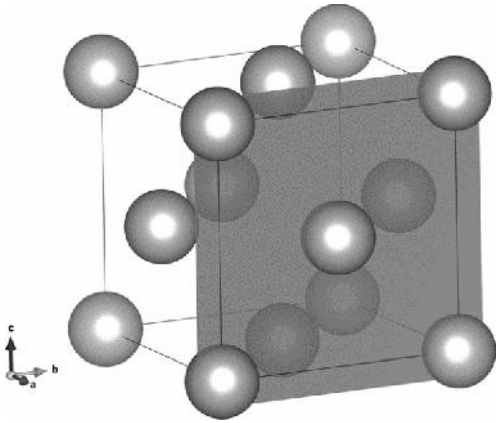
Элементарная ячейка гранецентрированной кубической решетки



(111)



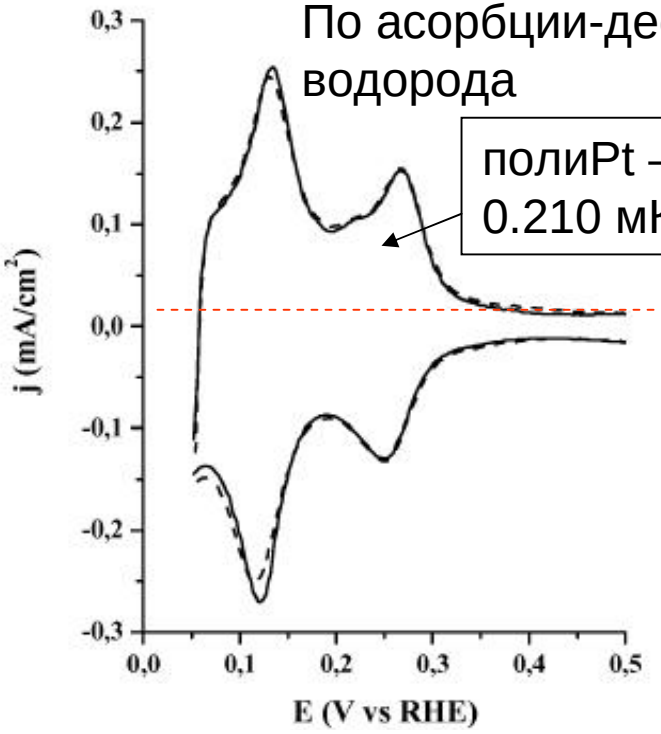
(110)



(100)

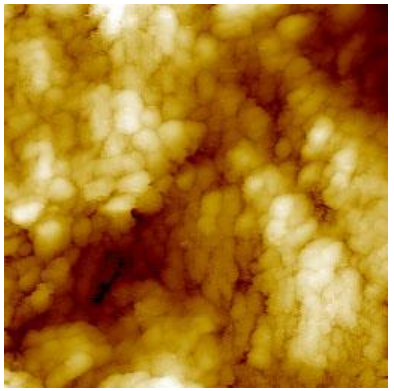
Нужно для расчета числа доступных адсорбционных мест

Определение истинной поверхности *in situ*

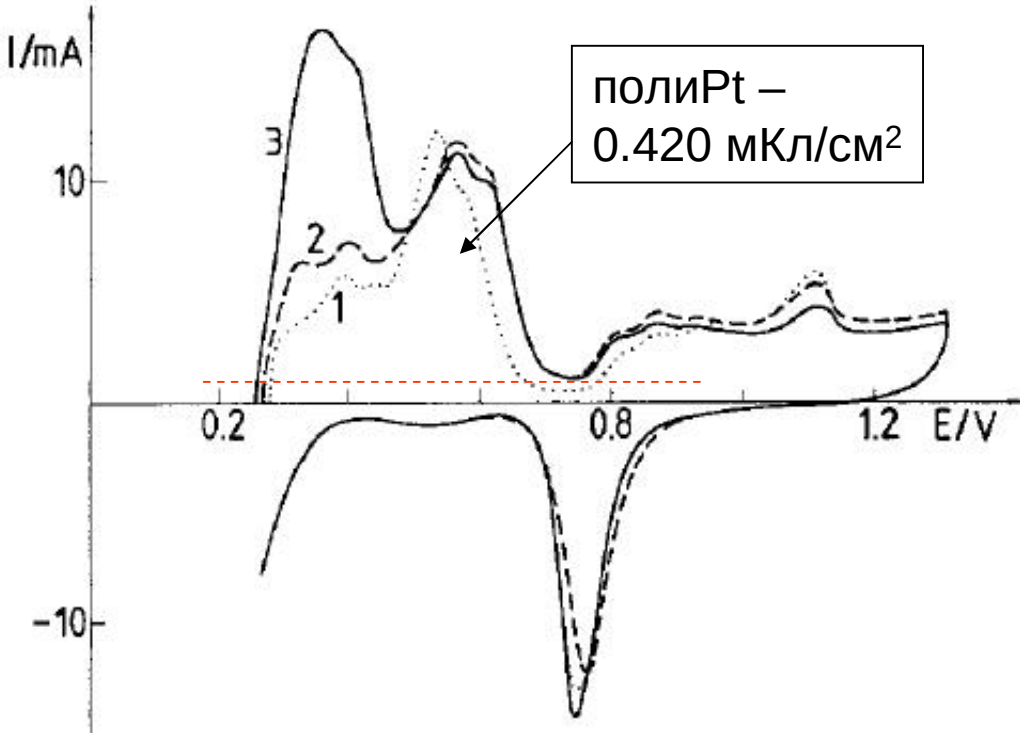


По асорбции-десорбции водорода

полиPt –
0.210 мКл/см^2



300 нм



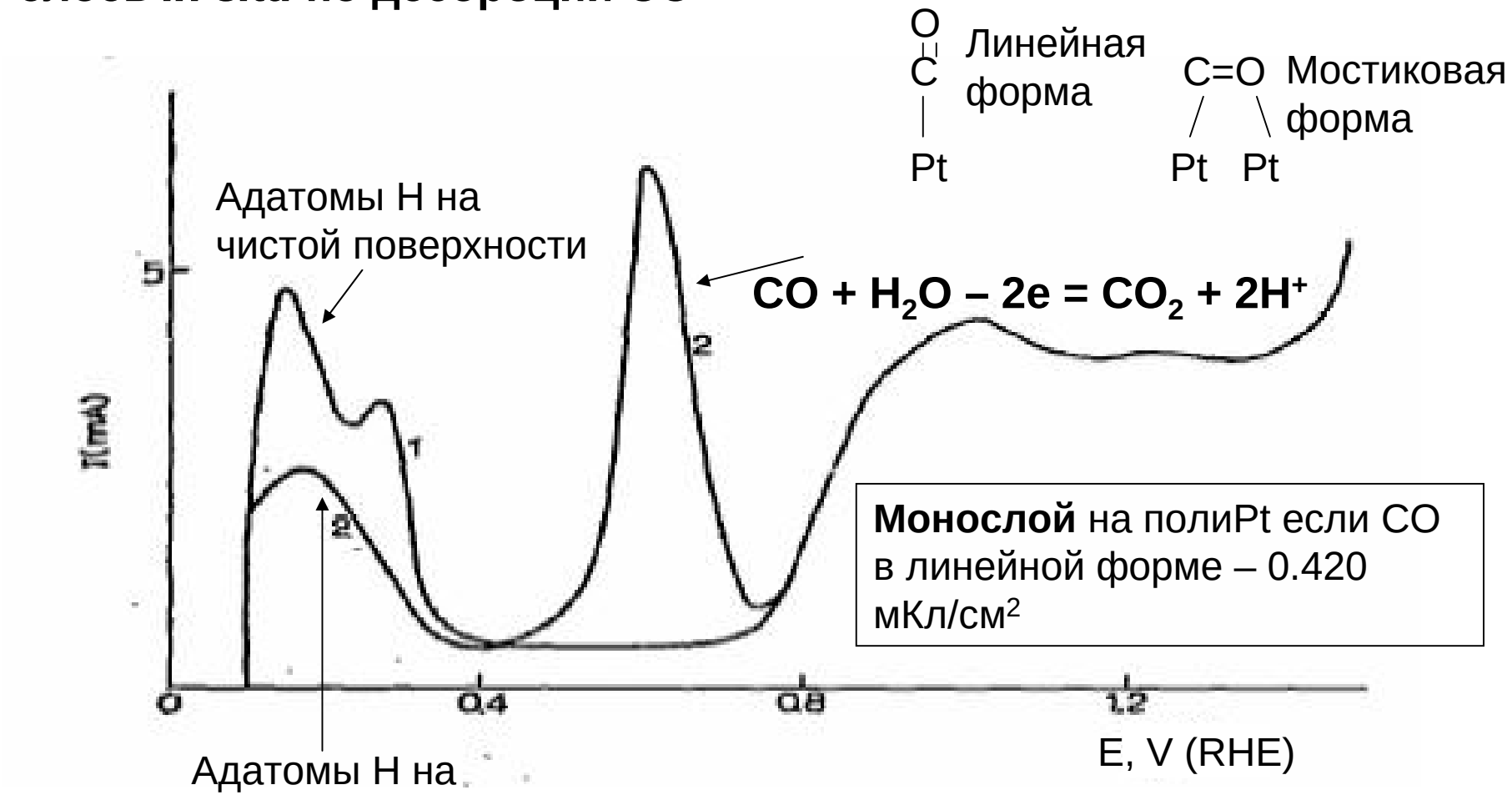
полиPt –
0.420 мКл/см^2

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

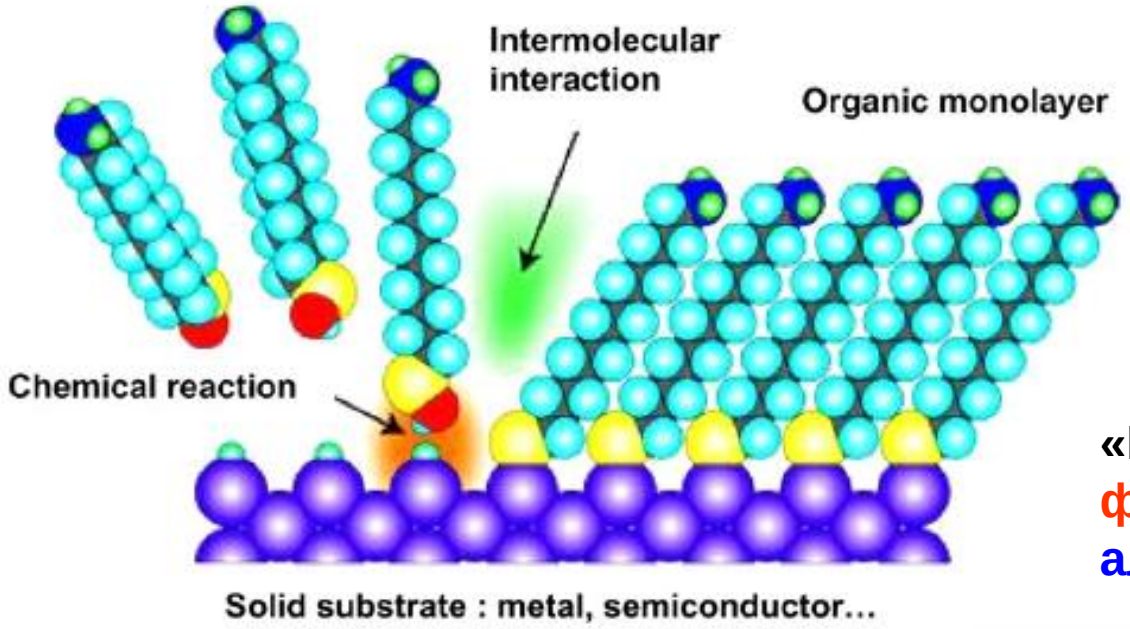
IUPAC: Pure Appl. Chem.63 (1991) 711

Органические адсорбаты – необратимая (деструктивная) адсорбция

Определение поверхности и состава смешанных адсорбционных слоев *in situ* по десорбции CO



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

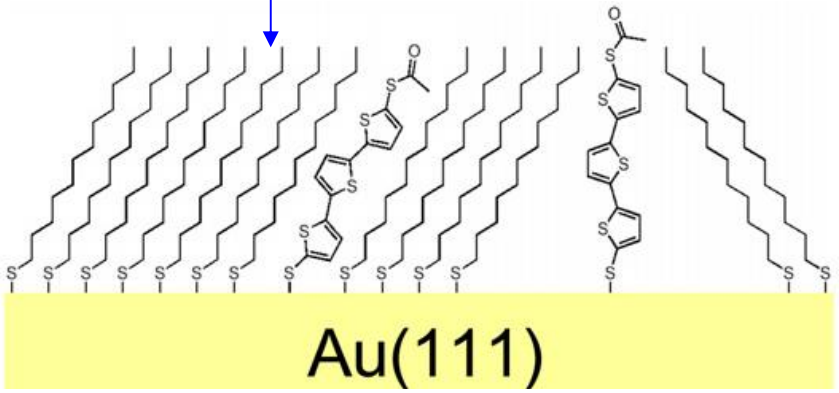


Самопроизвольное осаждение:

- из спиртовых растворов

- из газовой фазы

«Разбавление» функциональных молекул алкантиолами



Удаление тиолов с поверхности:

восстановительное

$$AuSR + 1\ e^- \rightarrow Au\ (0) + RS^-$$

окислительное

$$AuSR + 2H_2O \rightarrow Au\ (0) + RSO^-_2 + 3e^- + 4H^+$$

7.7

In situ оптические методы

Furier-transformed infrared spectroscopy (FTIRS) – ИК-спектроскопия с Фурье-преобразованием

Нелинейно-оптические методы:
- *second harmonic generation* (SHG) – генерация второй гармоники;
- *surface enhanced Raman scattering* (SERS) – усиленное поверхностью комбинационное рассеяние

Electromodulation infrared spectroscopy (EMIRS) – с модуляцией Потенциала

Модуляционная спектроскопия отражения (электроотражение)

Эллипсометрия

Subtraction normalized infrared spectroscopy (SNIFTIRS) – с нормализацией вычитанием

Интерферометрия

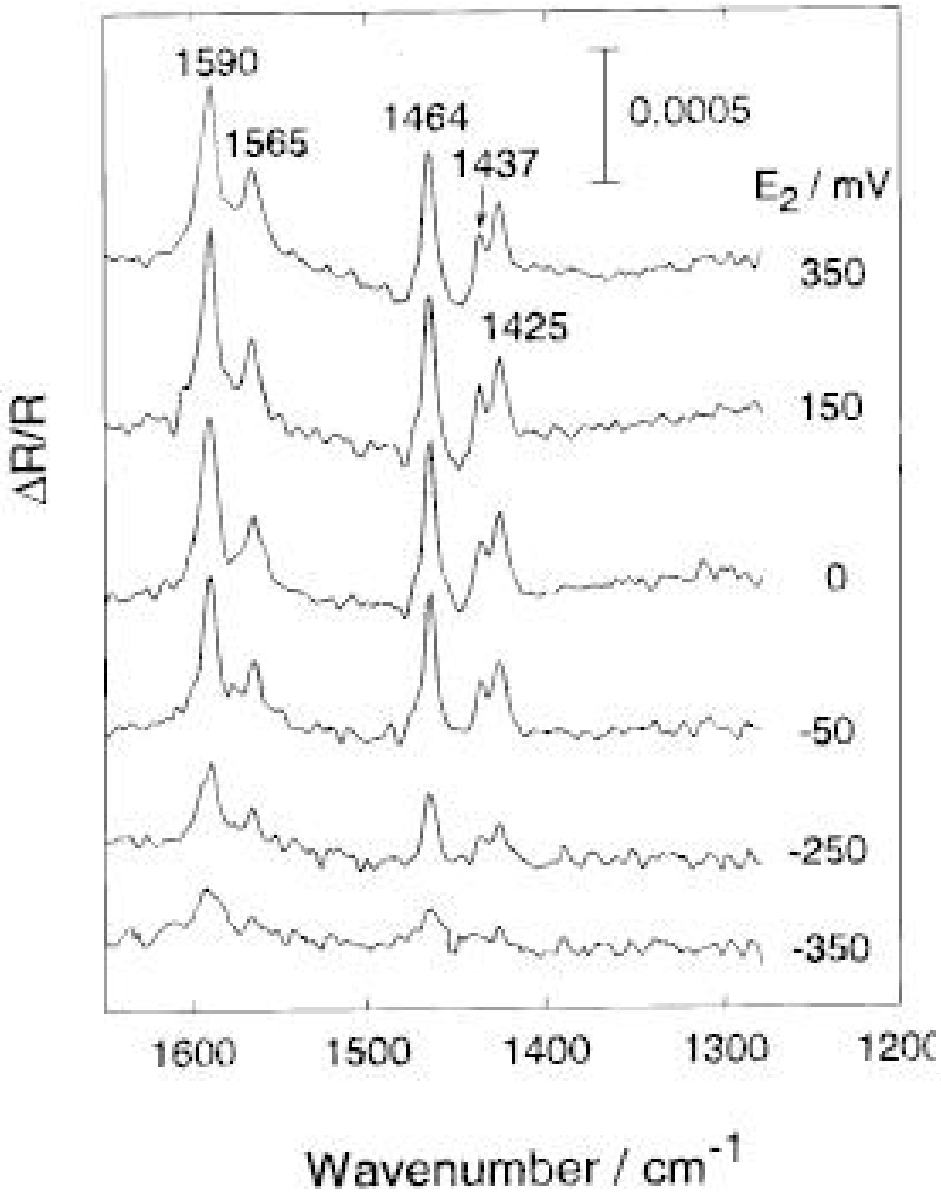
Фотоэлектронная эмиссия

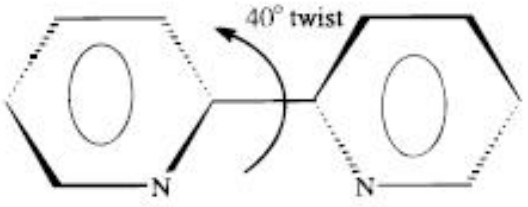
ИК
200 – 4000 $см^{-1}$

Видимая область
350 – 800 нм

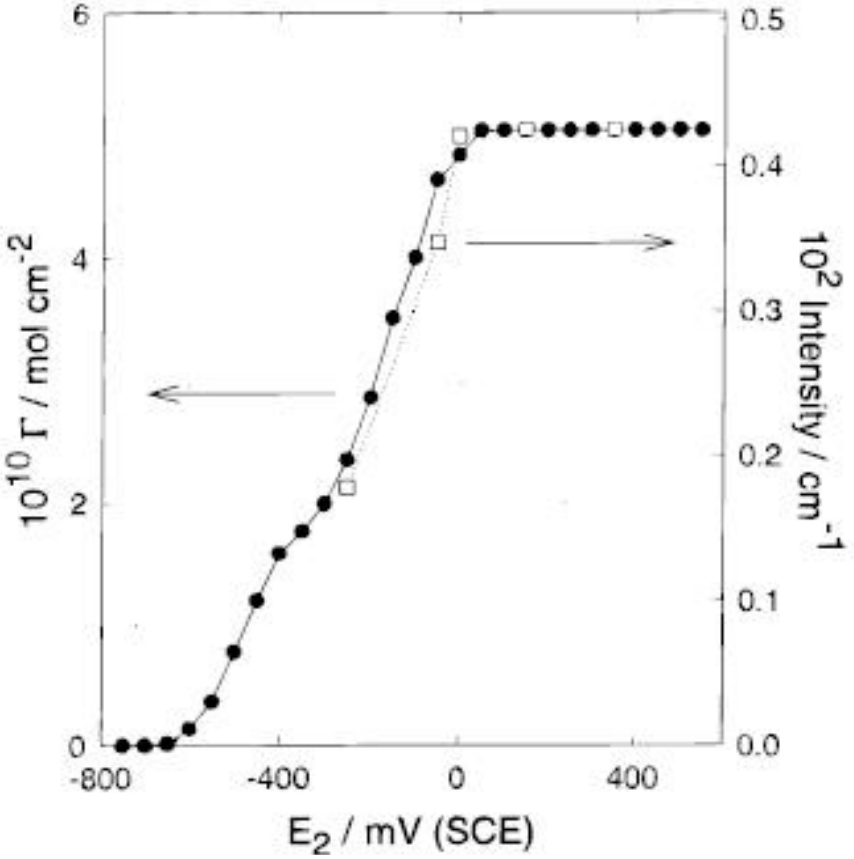
УФ

Пример: SNIFTIRS





(адсорбция на золоте)



7.8, 7.9

Другие in situ методы

Зондовые методы

STM – scanning tunneling microscopy (сканирующая туннельная микроскопия)

AFM – atomic force microscopy (атомно-силовая микроскопия)

Рентгеновская спектроскопия

EXAFS – extended X-ray absorption fine structure (метод расширенной тонкой структуры рентгеновского поглощения)

XANES – X-ray absorption near edge structure (спектроскопия структуры рентгеновского поглощения вблизи порога поглощения)

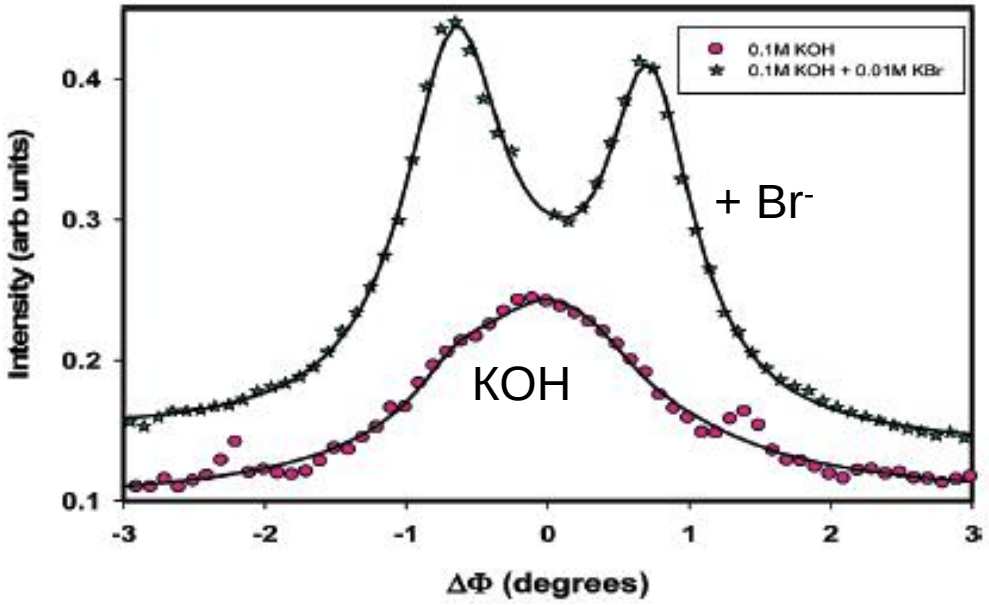
****

XRD, ND – X-ray and neutron diffraction (рентгеновская и нейтронная дифракция)

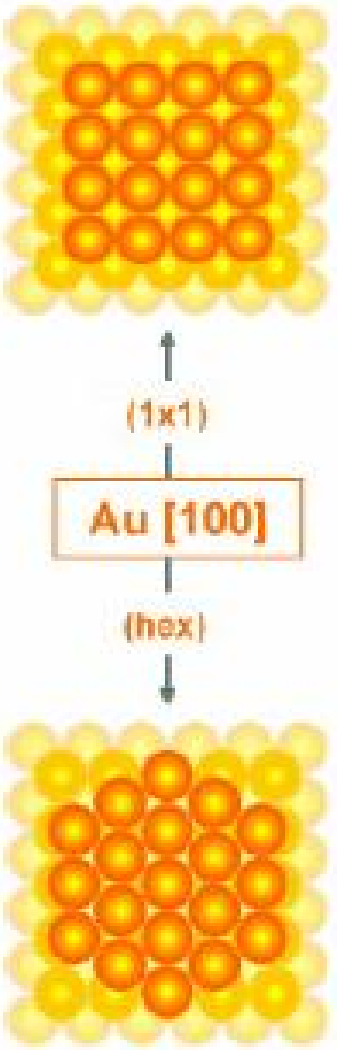
DEMS – differential electrochemical mass-spectroscopy (дифференциальная электрохимическая масс-спектрометрия)

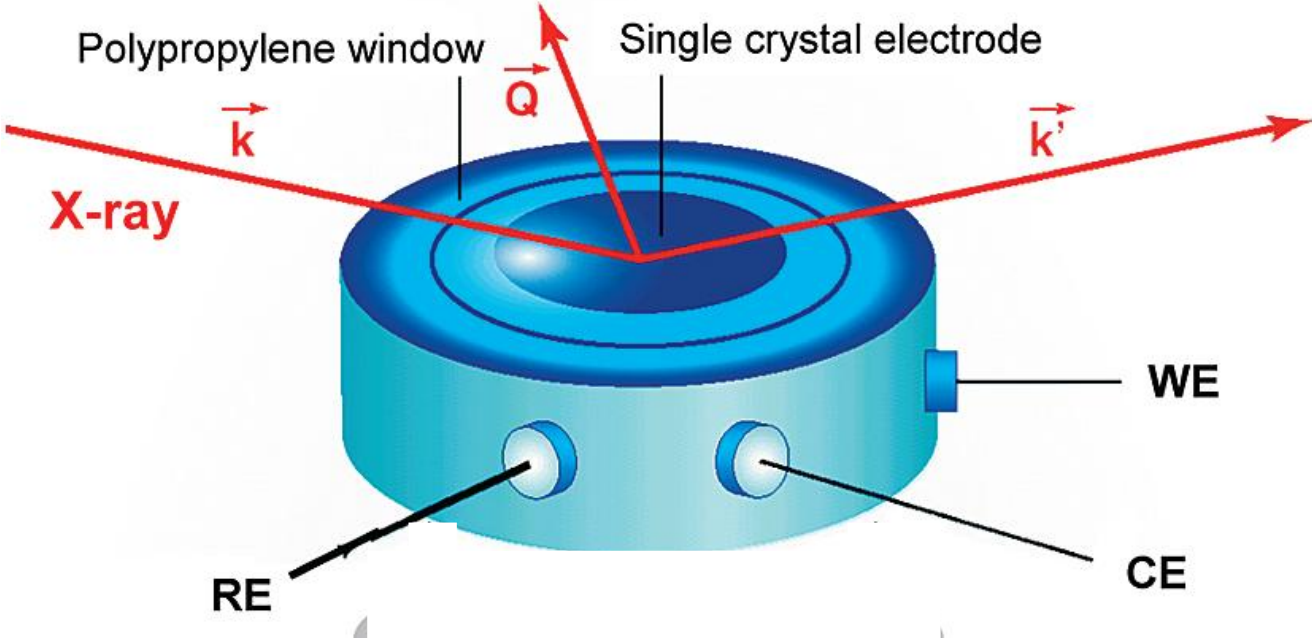
EQCM (EQCN) – electrochemical quartz crystal micro(nano)balance (кварцевое микро- или нановзвешивание)

Пример: SXS



Индуцированная адсорбцией бромида реконструкция Au

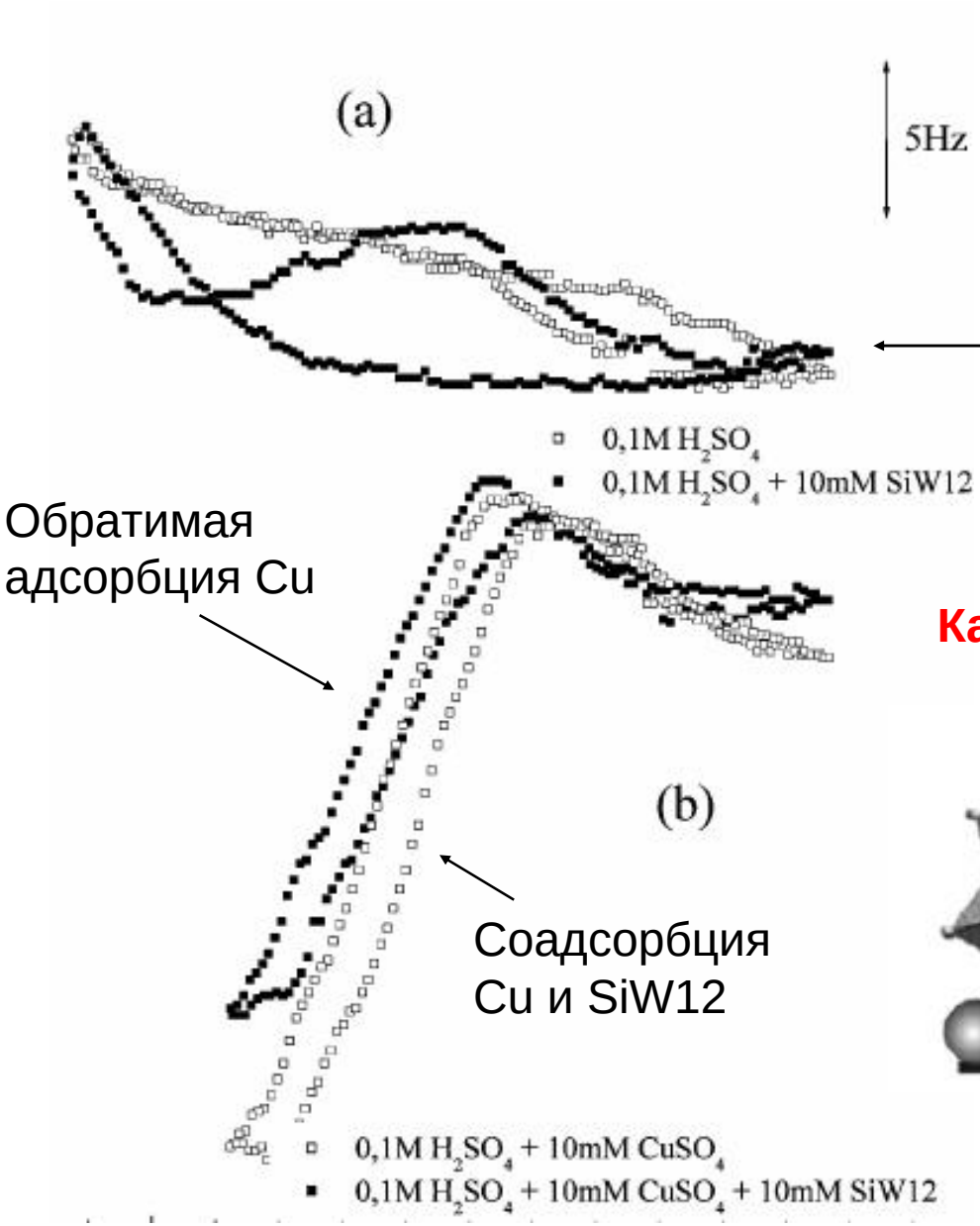




Пример: EQCM, соадсорбция

Приближенное соотношение для изменений резонансной частоты и массы:

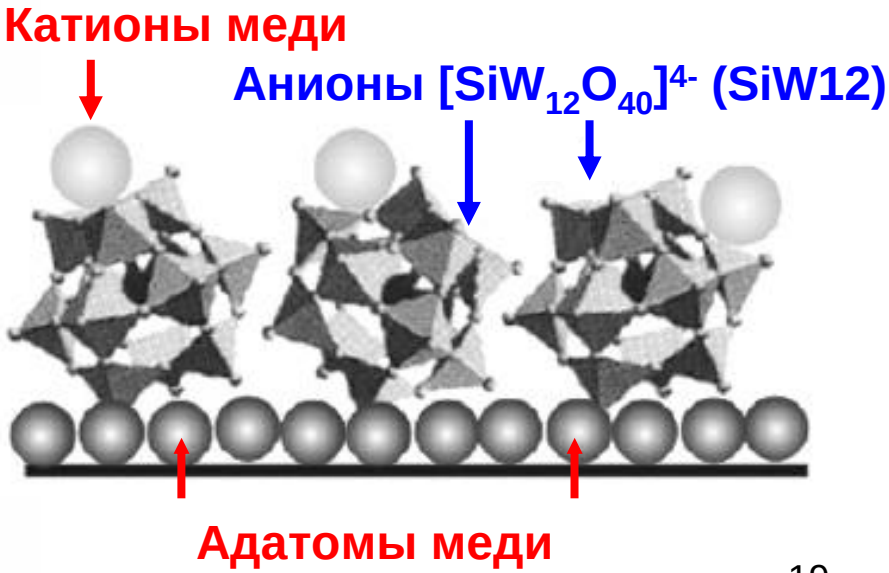
$$\Delta f_0 = -A f_0^2 \Delta m$$



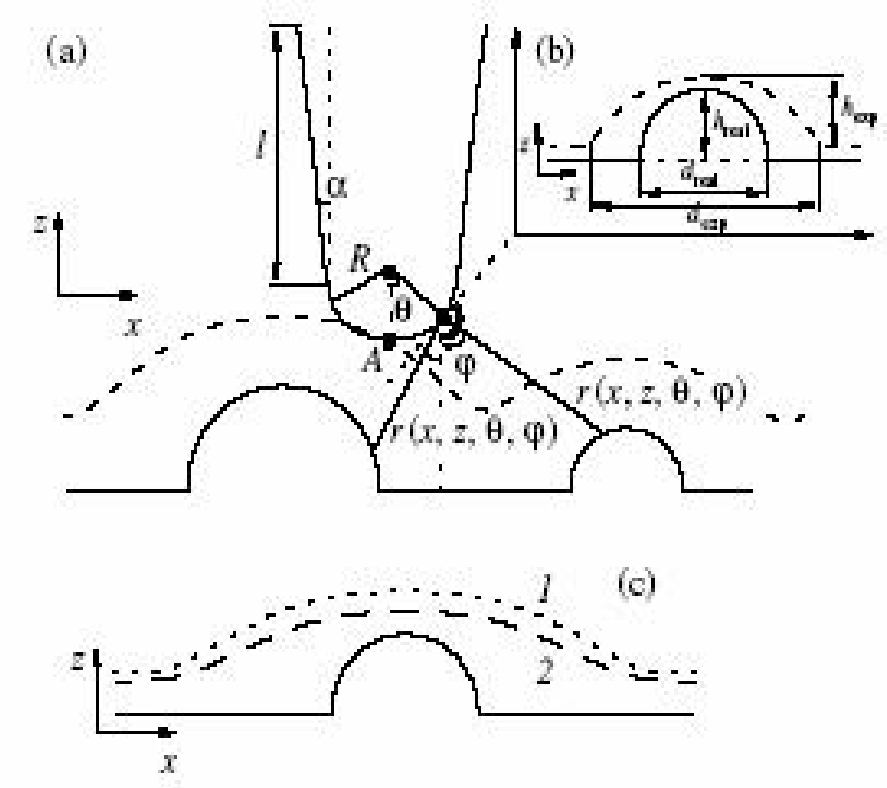
Необратимая адсорбция SiW12

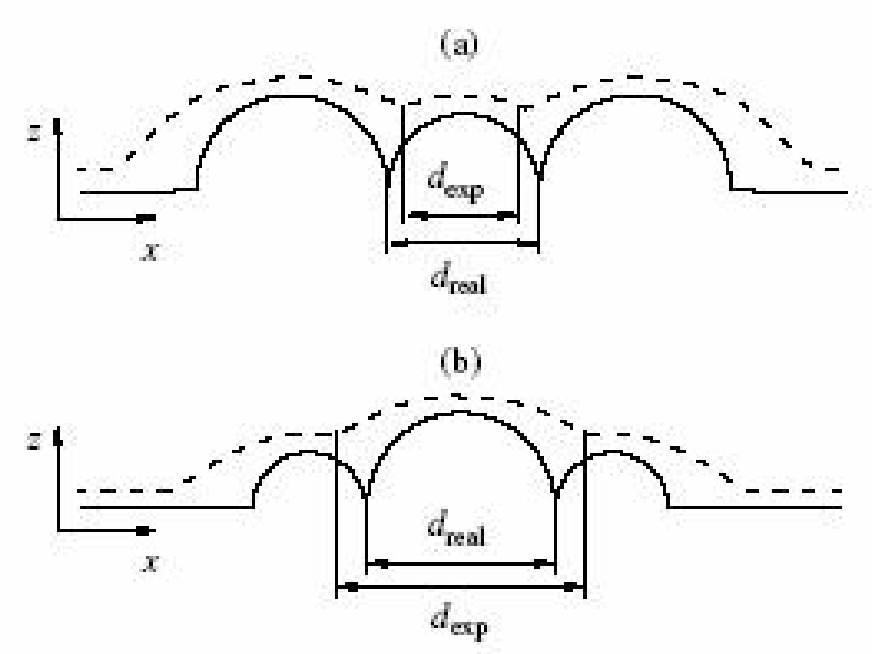
Обратимая адсорбция Cu

Соадсорбция Cu и SiW12



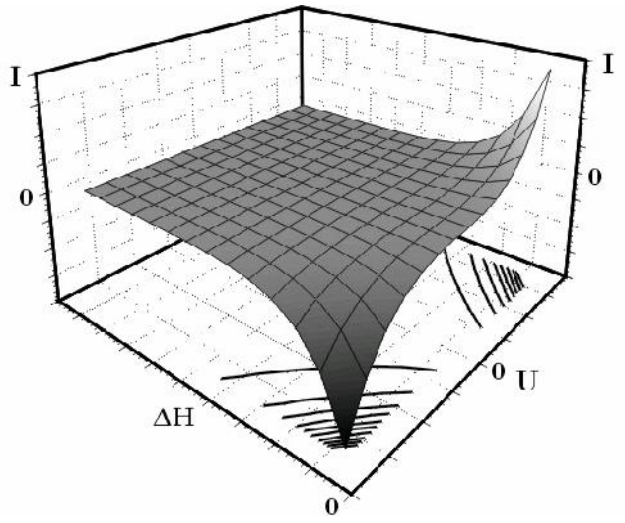
In situ зондовые методы при визуализации молекулярных и наноразмерных объектов: искажения (неидеальность зонда)



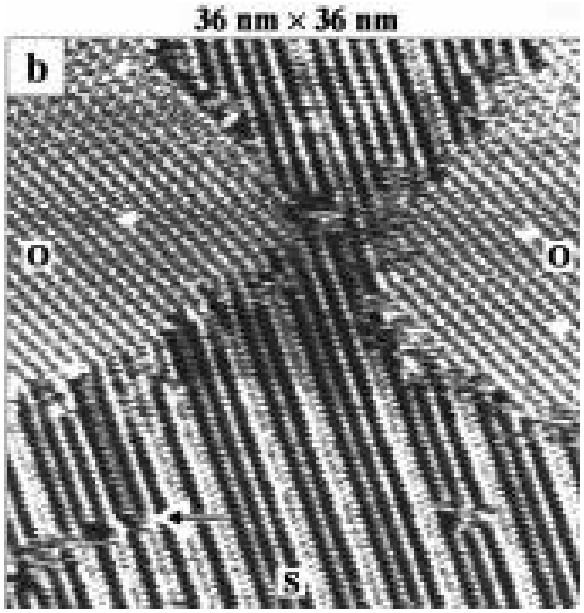


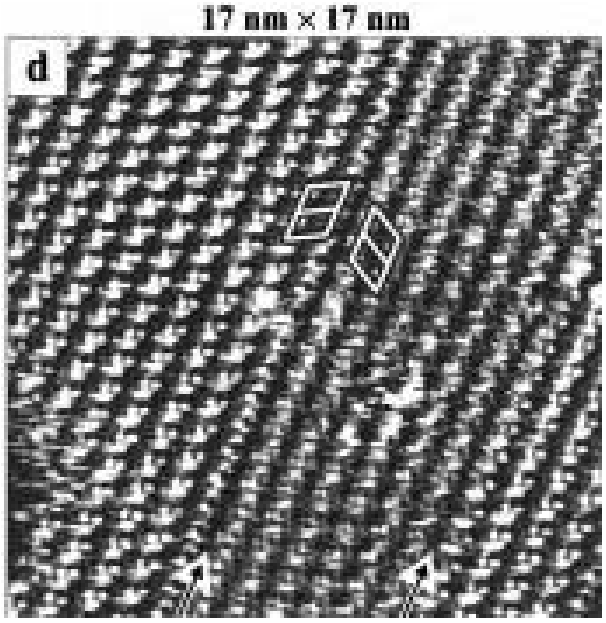
Туннельная спектроскопия:
локальное определение проводимости в туннельном зазоре

$$I_{\text{тун}} = \text{const} \cdot U_{\text{тун}} \cdot e^{-\text{const}' \sqrt{V_{\text{тун}}} H_{\text{тун}}}$$

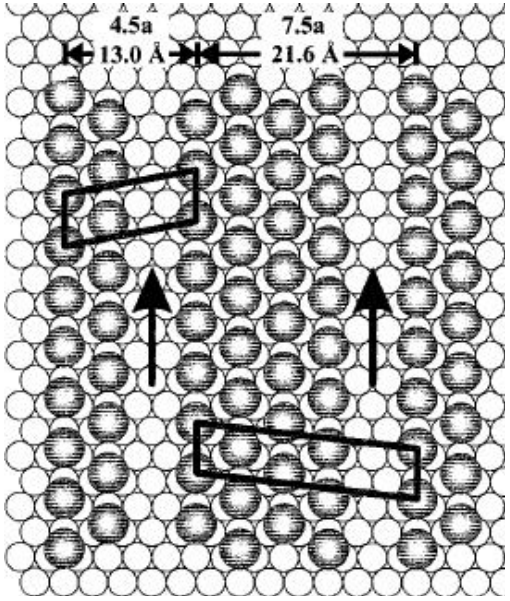


Этантиол на Au(111)





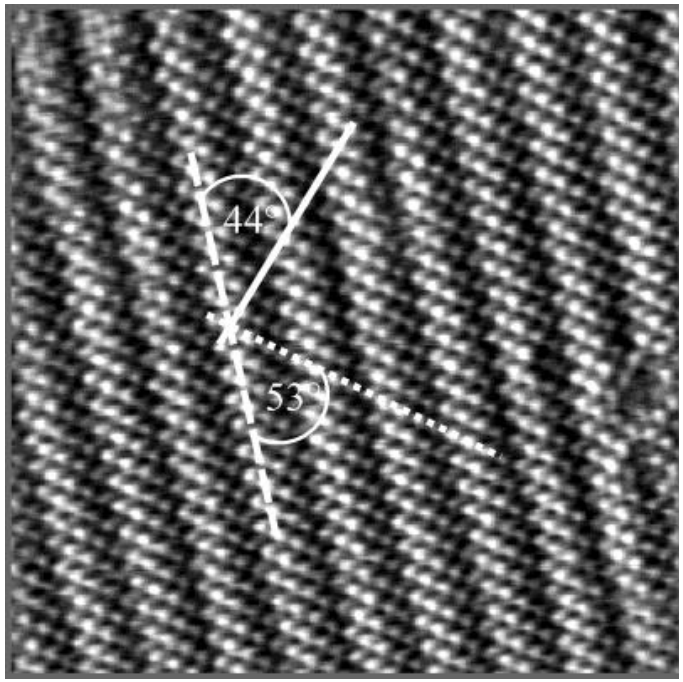
Домены в слоях тиолов:
- ступени на подложке
- разная ориентация
- рассогласованность с размерами атомов подложки



зеркальные домены

Бутантиол на Au(100)

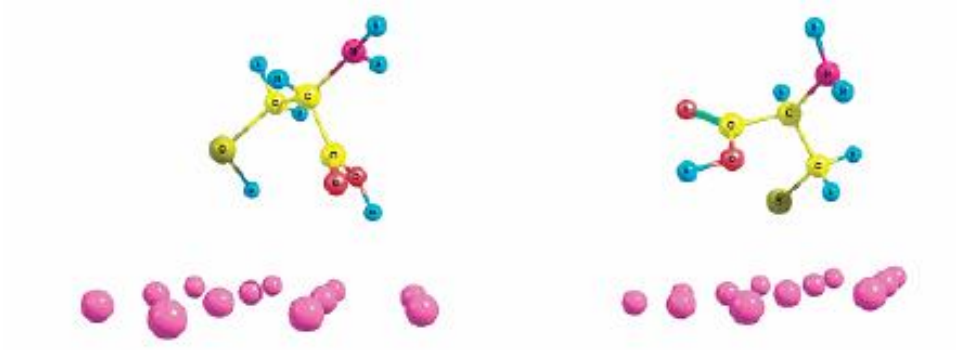
15x15 нм^2

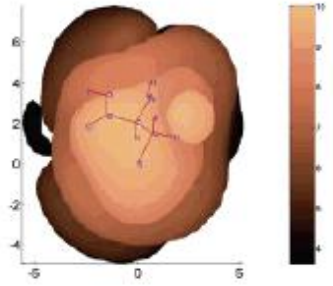


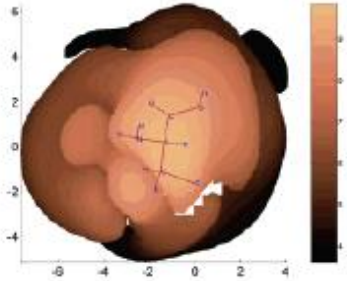
Langmuir 19 (2003) 830

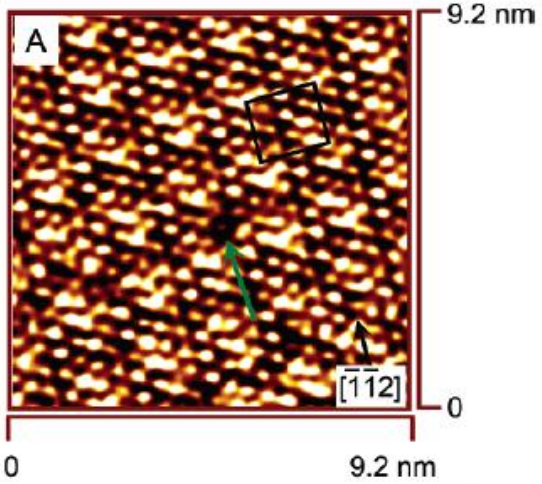
Langmuir 15 (1999) 2435

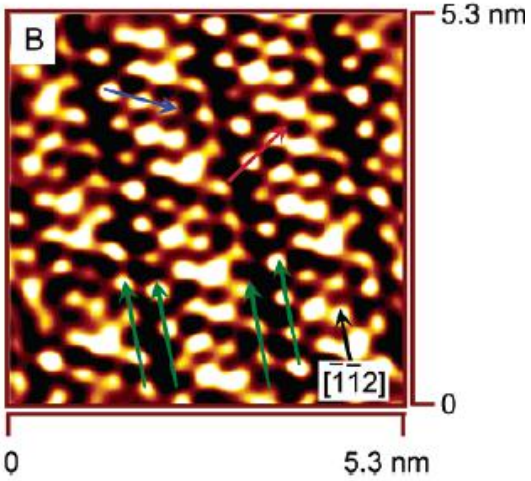
Моделирование in situ STM-изображений цистеин

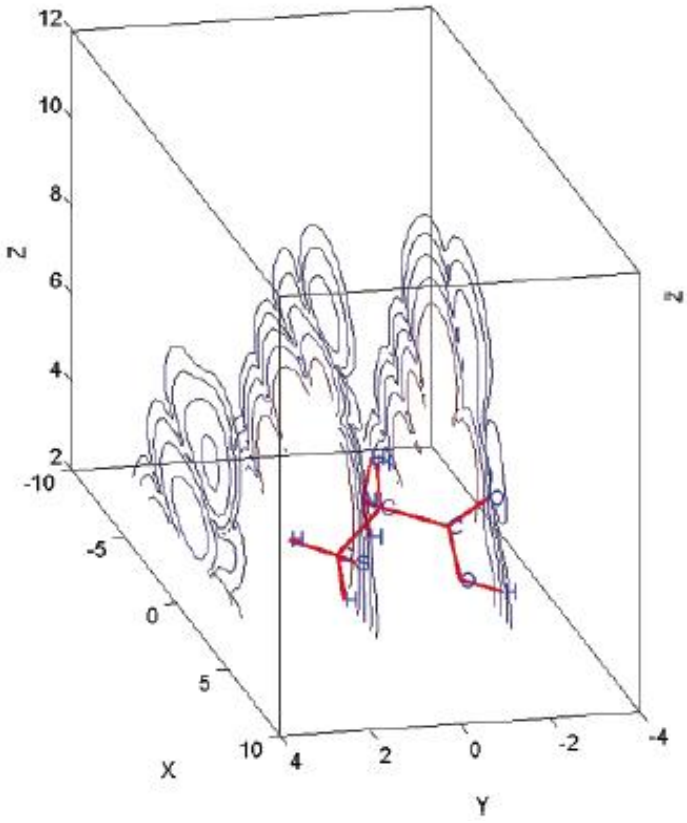


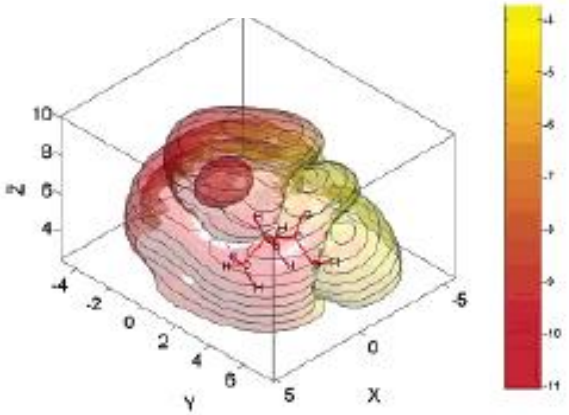








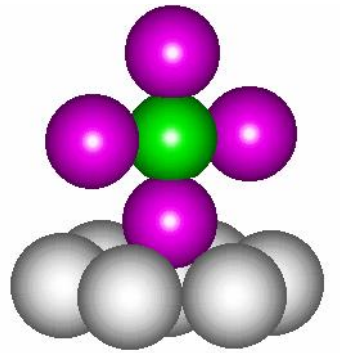




Modern Aspects of Electrochem. V. 36(2003), p.51-130

Ab Initio Quantum-Chemical Calculations in Electrochemistry

Marc T. M. Koper



Кластерные модели электрода

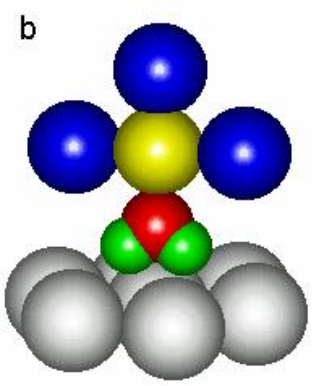
Моделирование заряда и потенциала металла

Моделирование хемосорбции на заряженной поверхности

Моделирование адсорбции и диссоциативной адсорбции воды

Ab initio моделирование электродных реакций

Запросы на полный текст: tsir@elch.chem.msu.ru



Моделирование адсорбции из газовой фазы

NIC Series, V. **39**, pp. 177-184, 2008

http://www.fz-juelich.de/nic-series/volume39