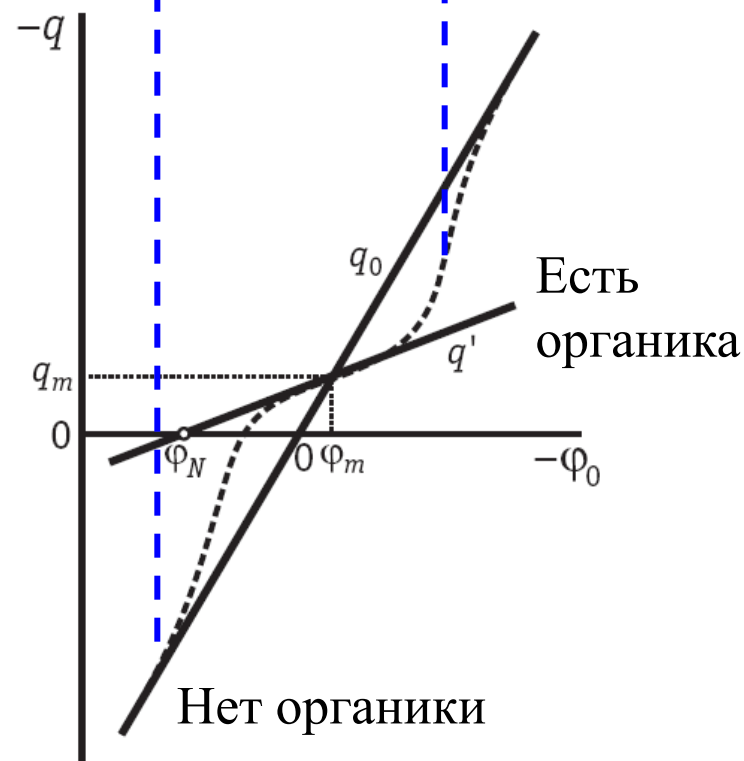
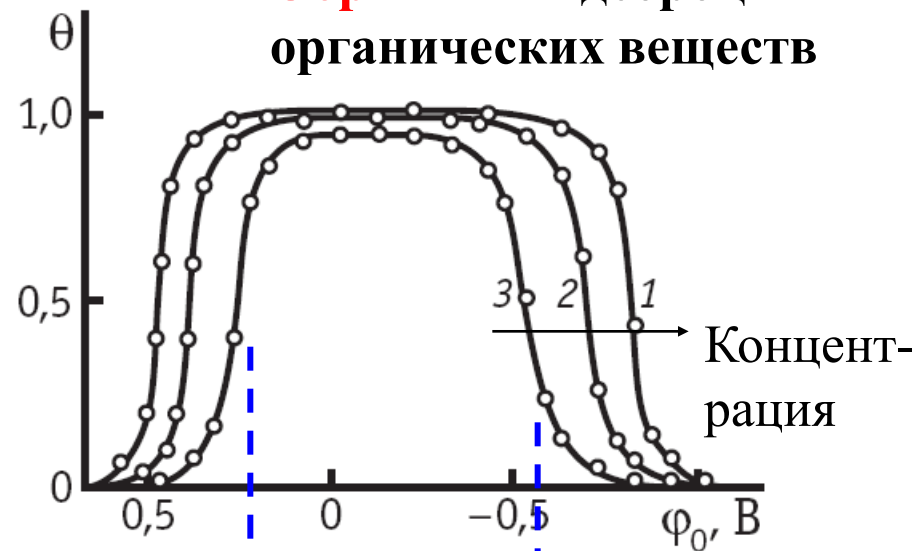


Обратимая адсорбция органических веществ

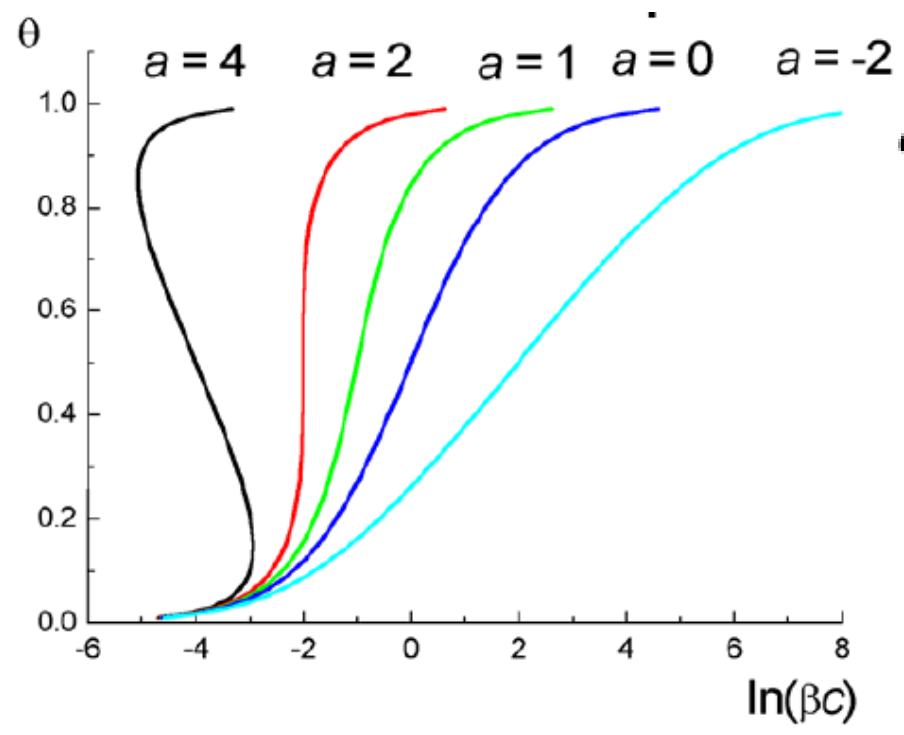


$$\Gamma = \Gamma_{\max} \theta$$

↑
 Степень заполнения
 (безразмерная)

Изотерма Фрумкина

$$\beta(E)c = \frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2\overset{\text{аттракционная постоянная}}{a}\theta)$$

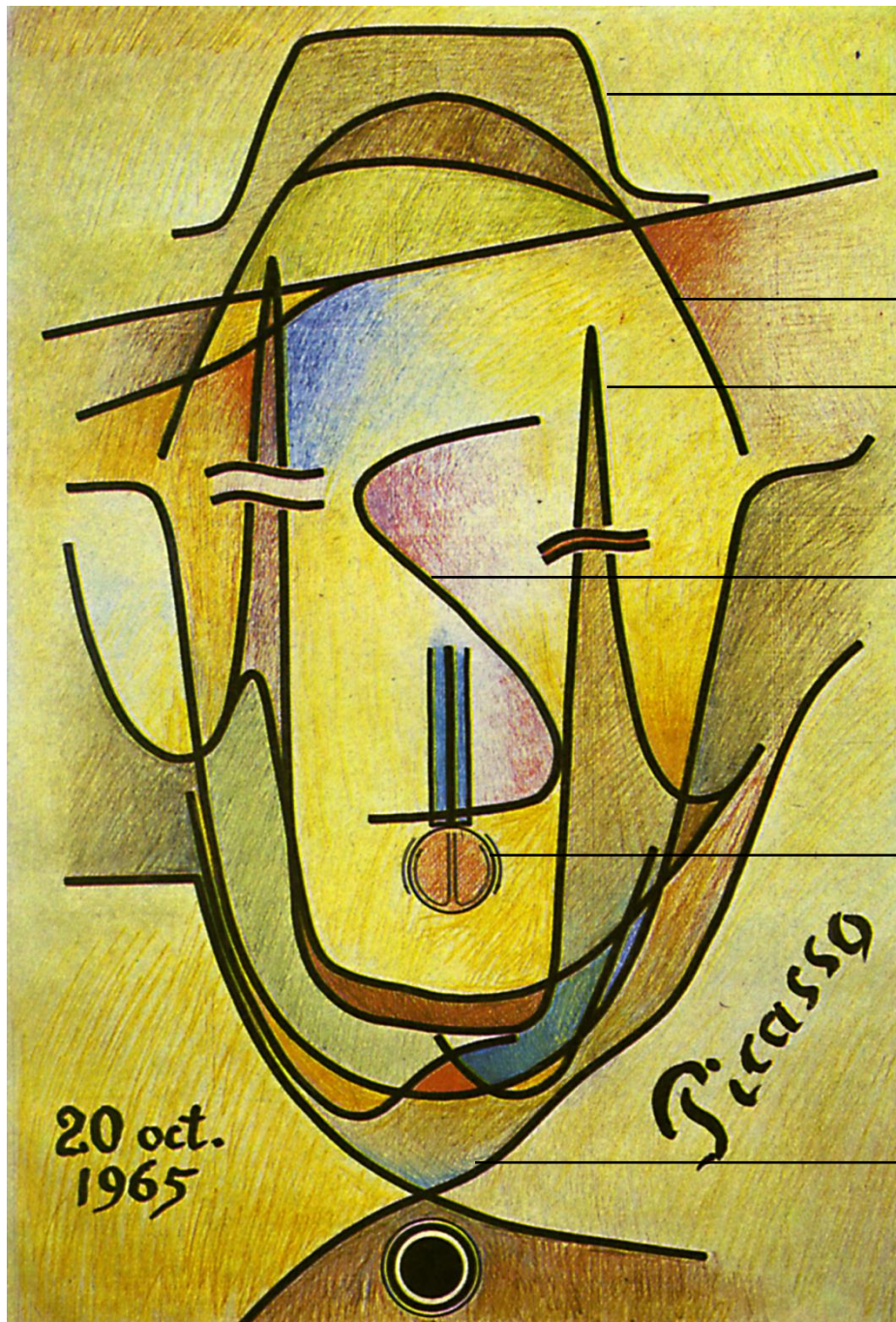


Внимание!

$$a_{H(a)} = \left\{ \frac{\theta_{H(a)}}{1 - \theta_{H(a)}} \right\} \exp(g\theta_{H(a)})$$

Это просто другая форма записи (чаще в зарубежных источниках)

↑
 $2a = -g$



Заполнение органическим веществом,
зависимость от потенциала (заряда)

Электрокапиллярные кривые

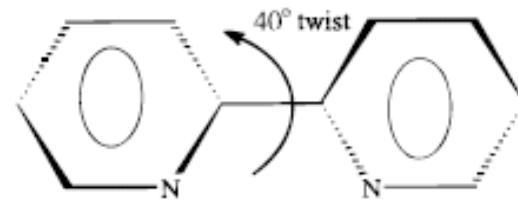
Зависимость емкости от потенциала

Изотерма Фрумкина при сильном
притягательном взаимодействии
в адсорбционном слое

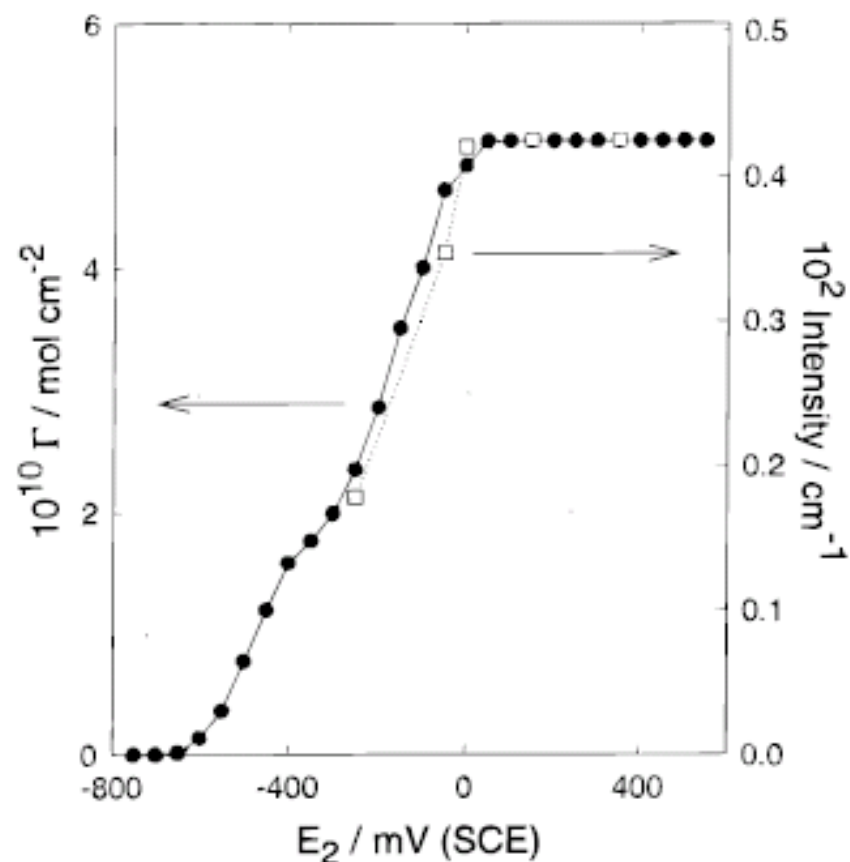
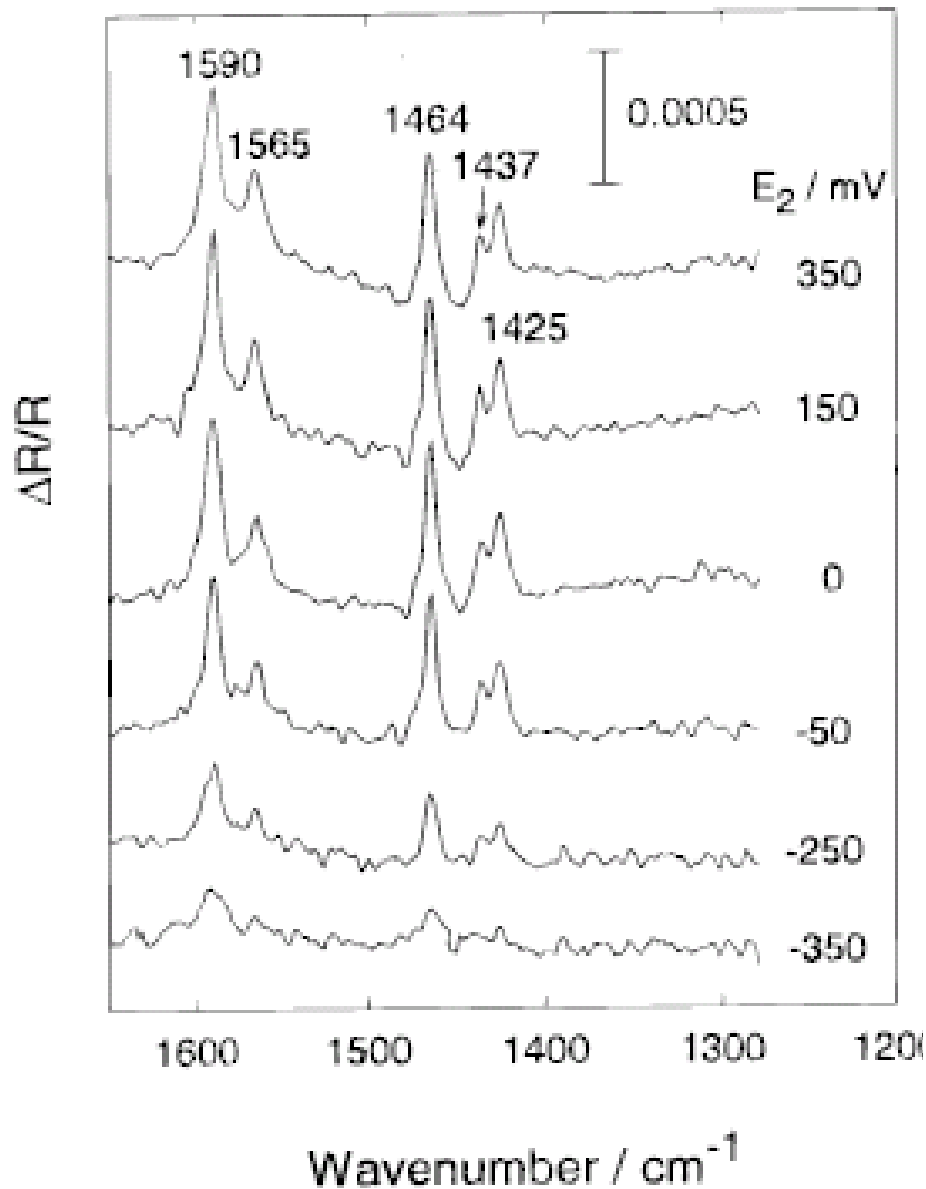
Ртутный капающий электрод

Кривая заряжения Pt

Спектроскопическое изучение адсорбции сложных молекул

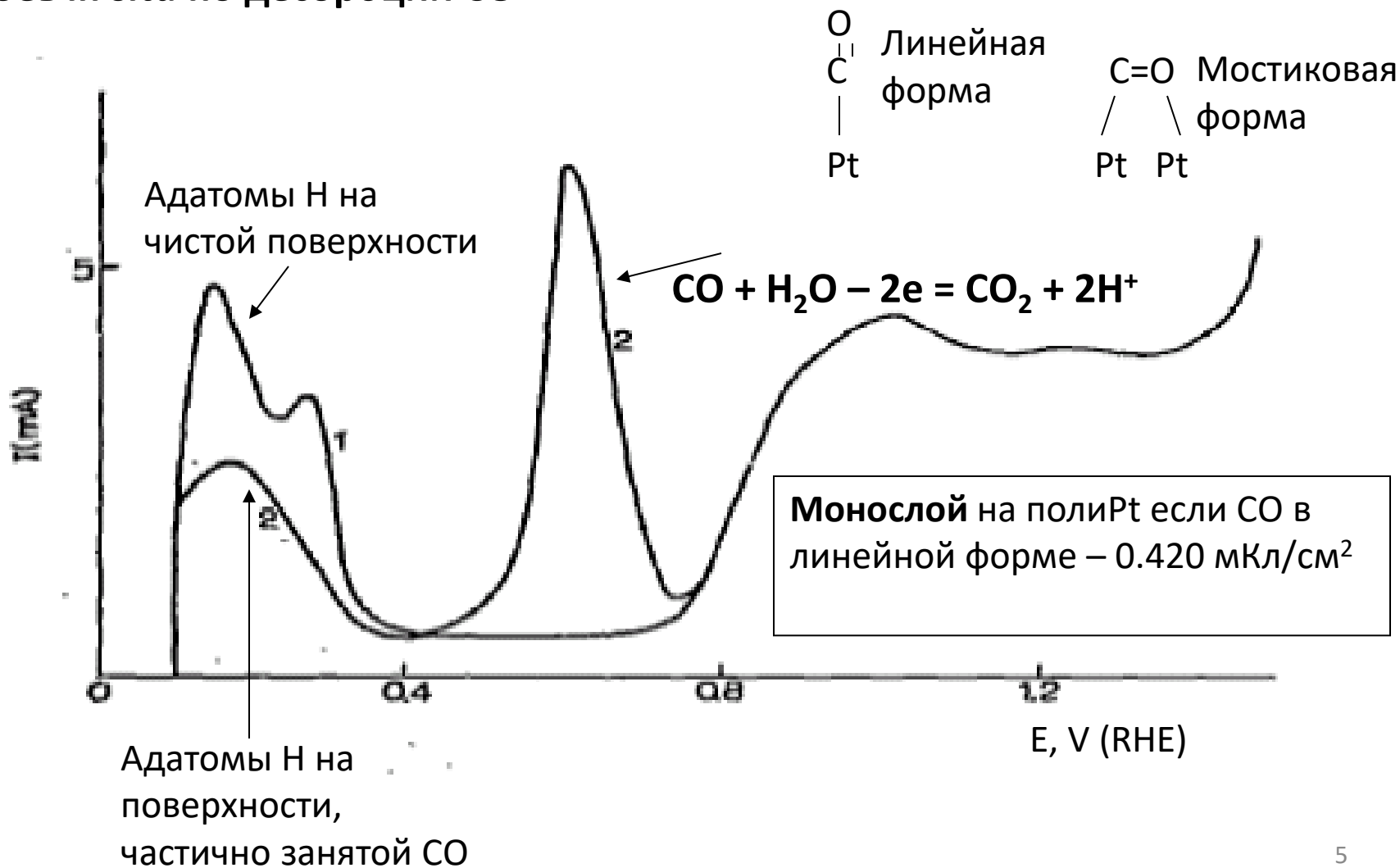


(адсорбция на золоте)

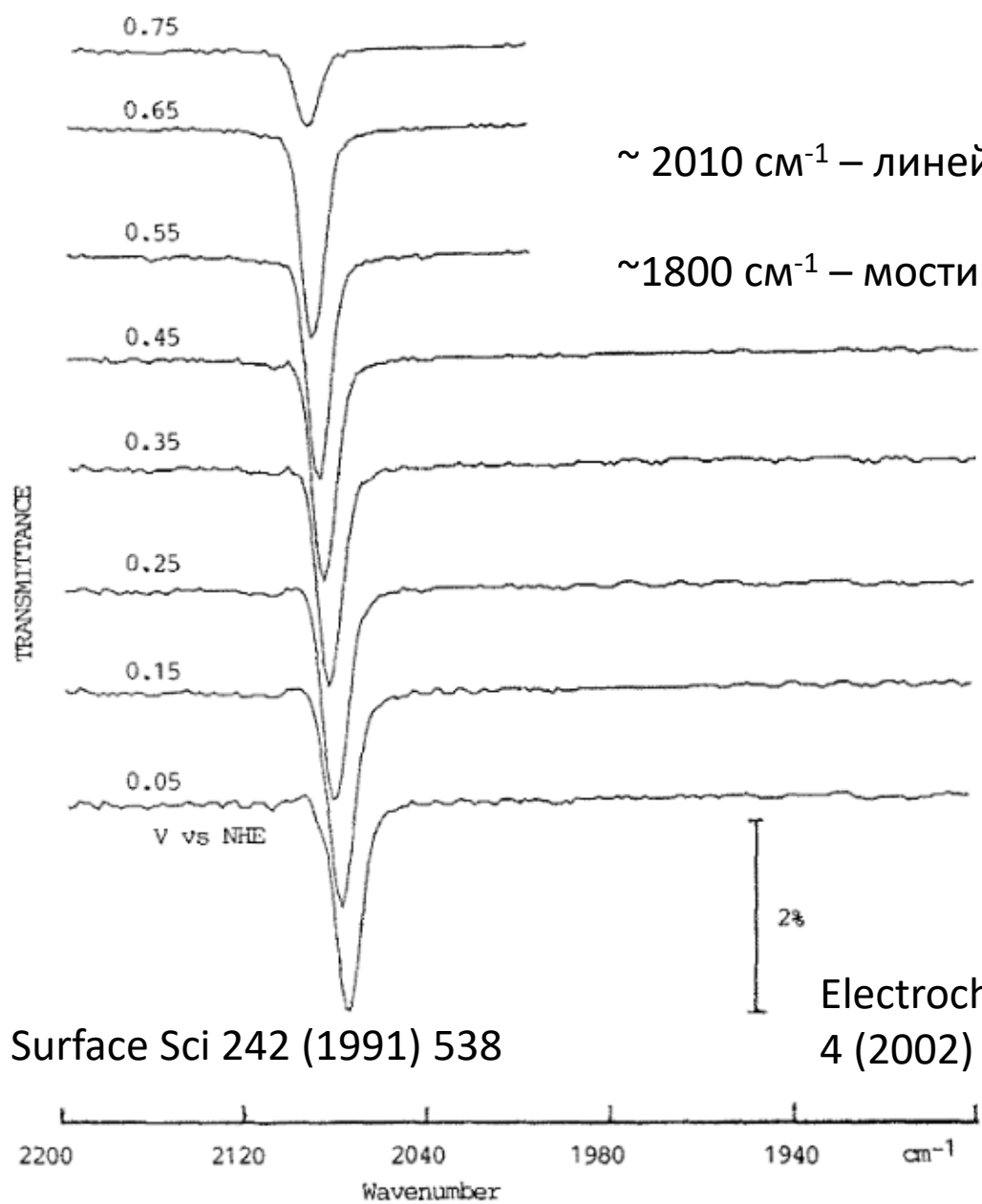


Органические адсорбаты на металлах группы платины – **необратимая** деструктивная) **адсорбция**

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

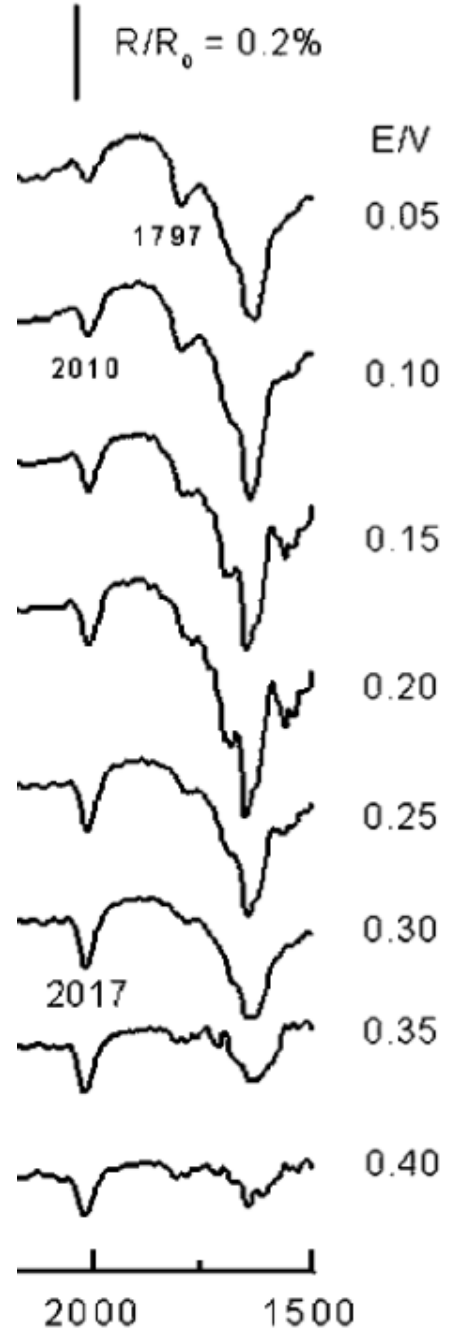


Валентное колебание CO на Pt(110), разные потенциалы

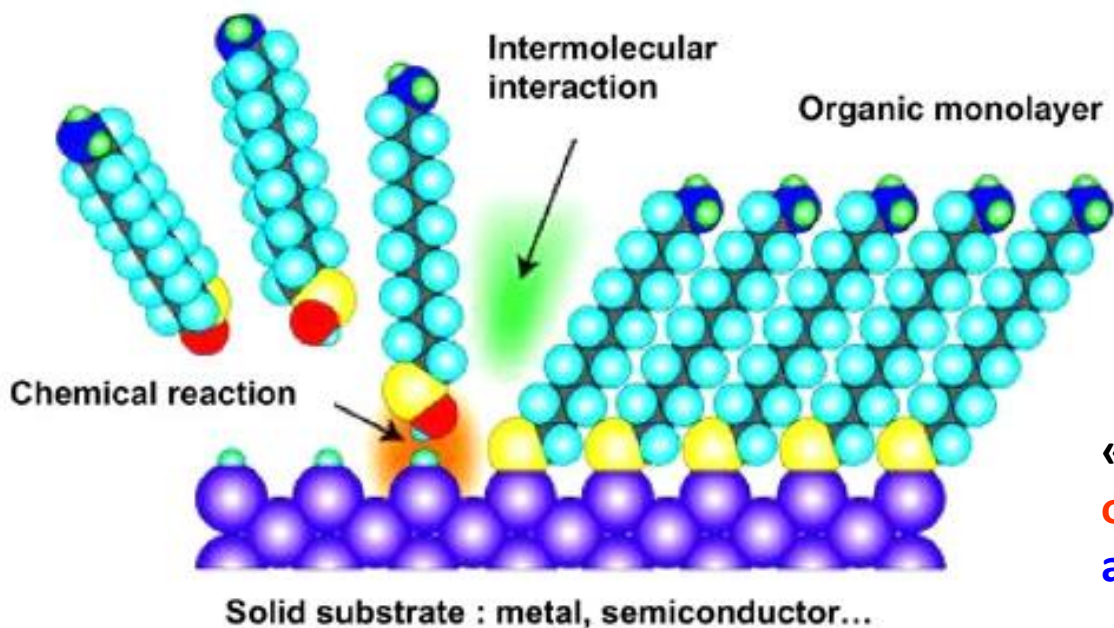


Surface Sci 242 (1991) 538

Electrochem. Commun. 4 (2002) 959



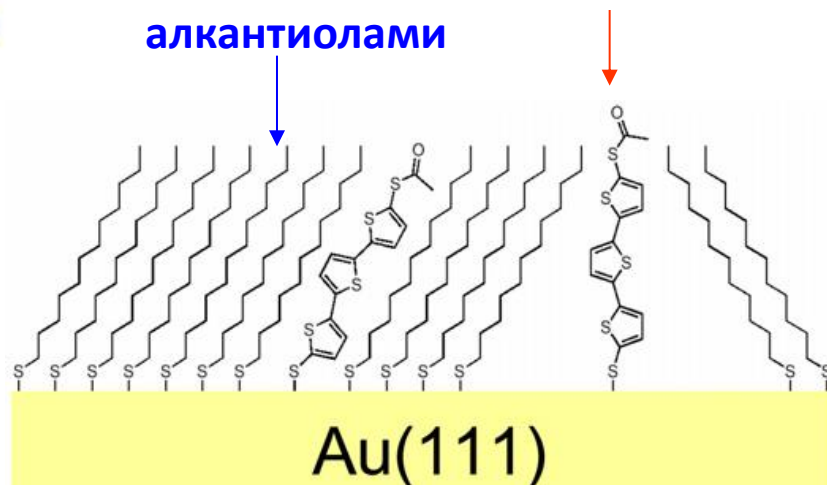
SAM - самоорганизованные (self-arranged) монослои молекул с концевыми SH-группами (thiol terminated) – необратимая адсорбция



Самопроизвольное осаждение:

- из спиртовых растворов
- из газовой фазы

«Разбавление» функциональных молекул алкантиолами



Удаление тиолов с поверхности:

восстановительное

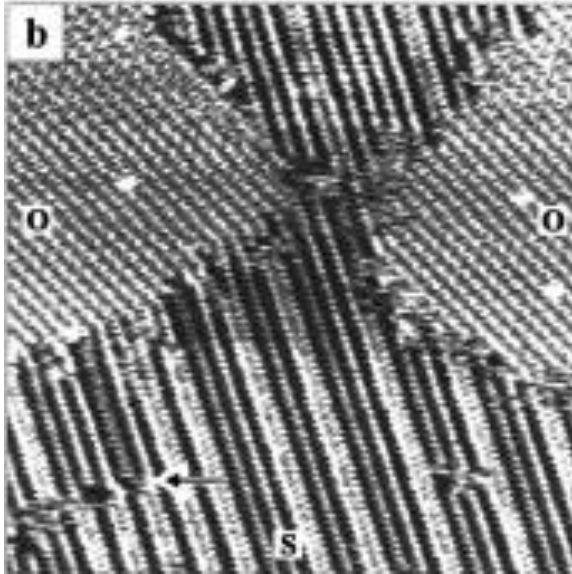


окислительное

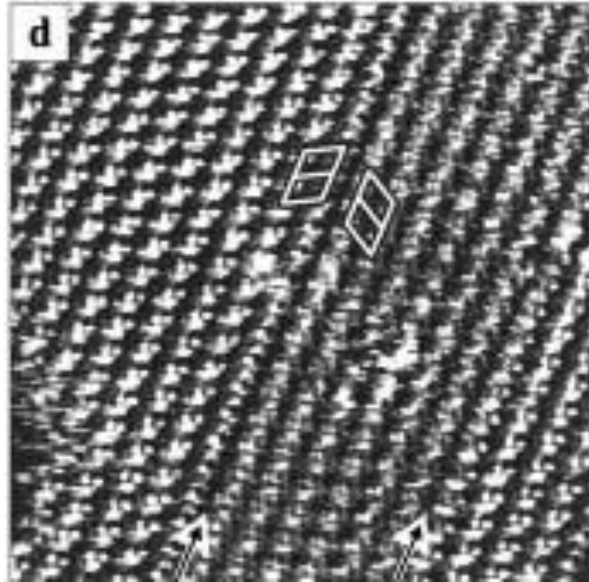


Этантиол на Au(111)

36 nm × 36 nm



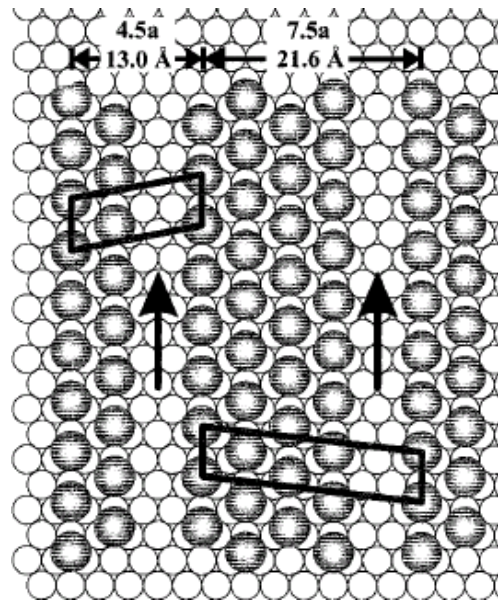
17 nm × 17 nm



Домены в слоях

тиолов:

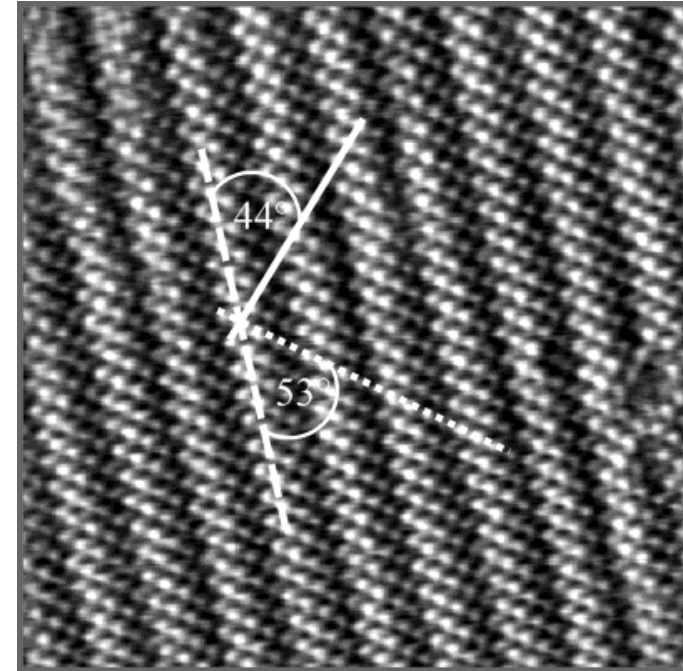
- ступени на подложке
 - разная ориентация
 - рассогласованность с размерами атомов подложки
- Домены



зеркальные
домены

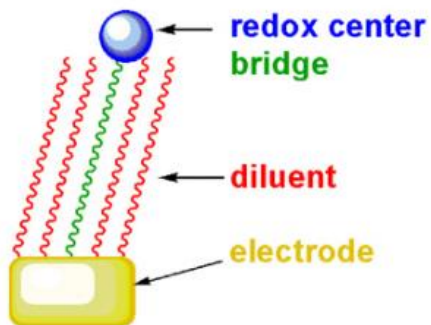
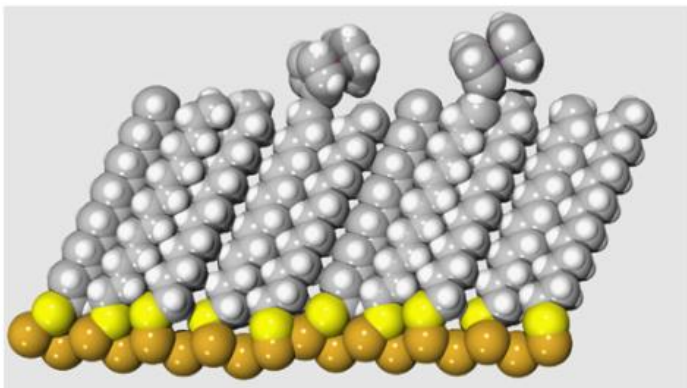
Бутантиол на Au(100)

15x15 нм²



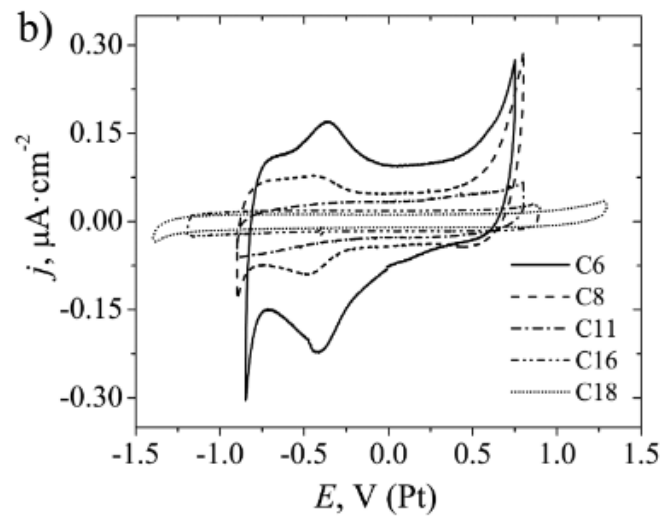
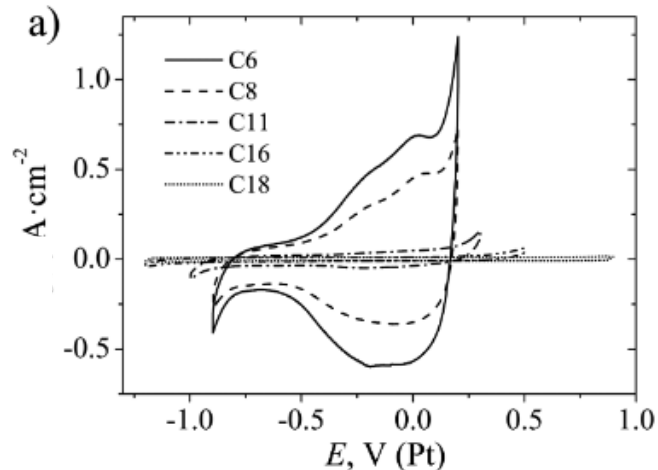
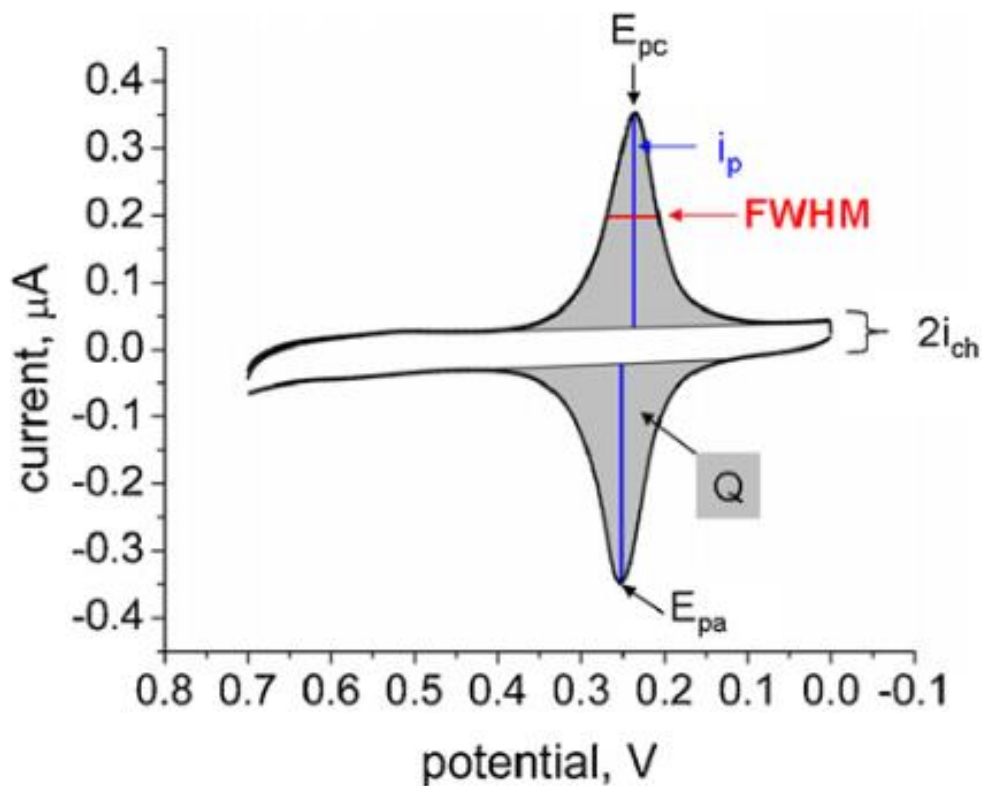
Langmuir 19 (2003) 830

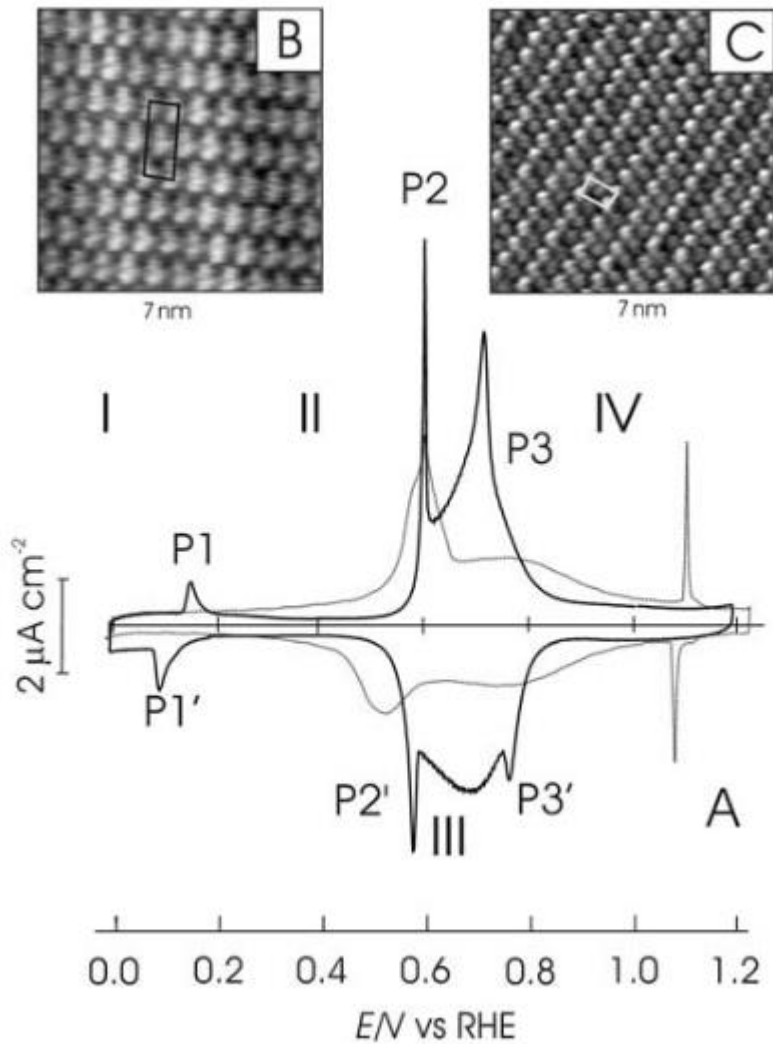
Langmuir 15 (1999) 2435



В ионной жидкости:
 частичная проницаемость
 «коротких» тиолов для
 некоторых ионов.

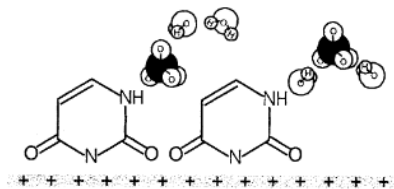
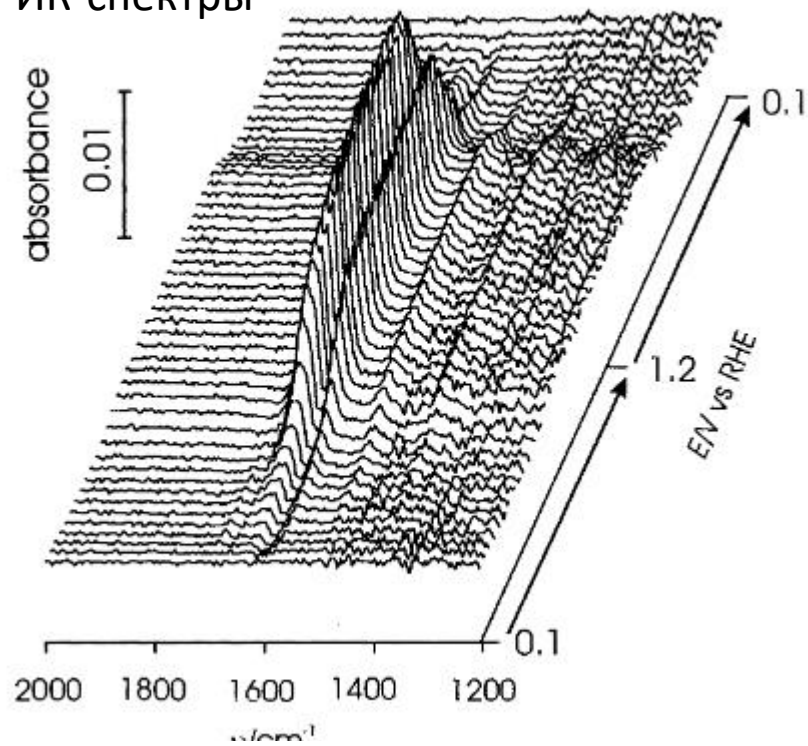
Coord. Chem. Rev. 254 (2010) 1769

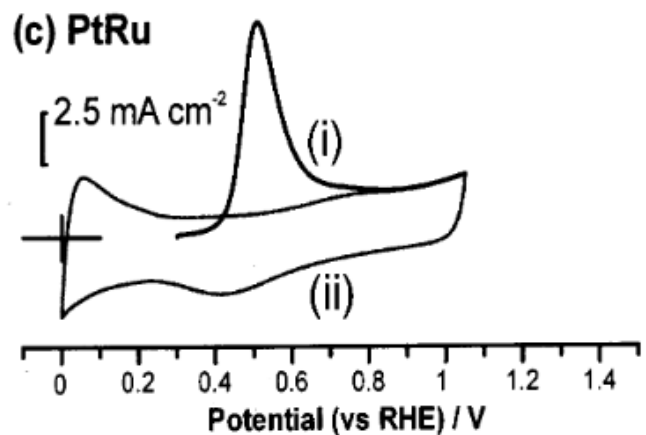
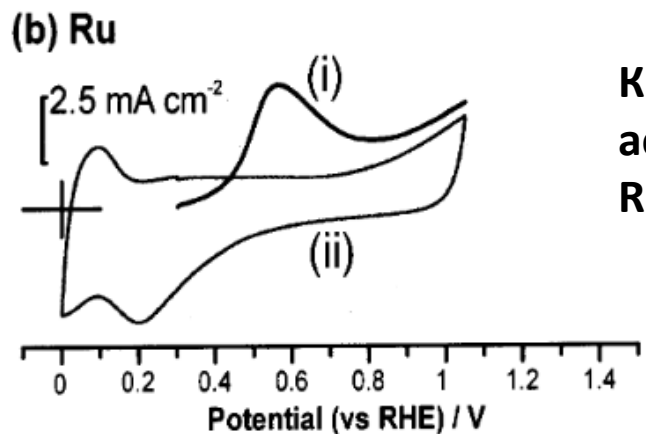
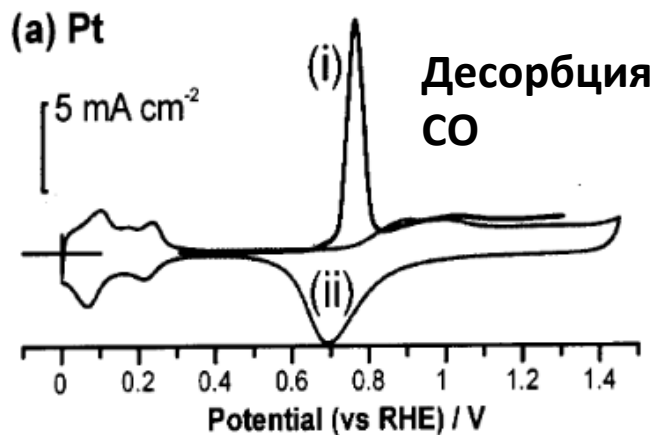




Урацил на Au(111)

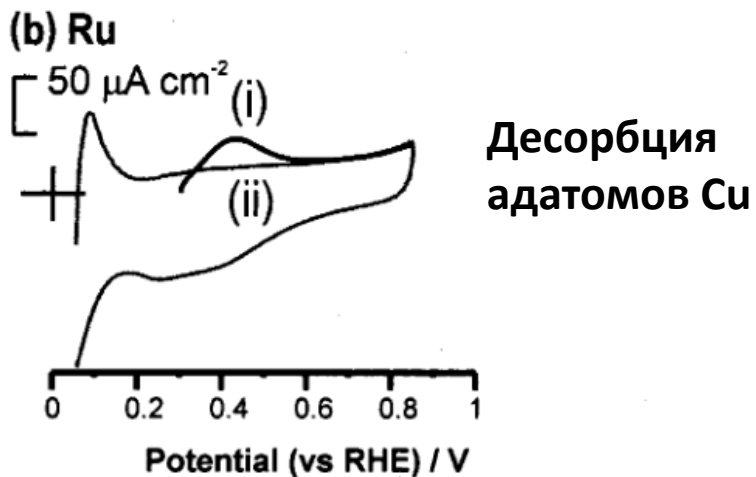
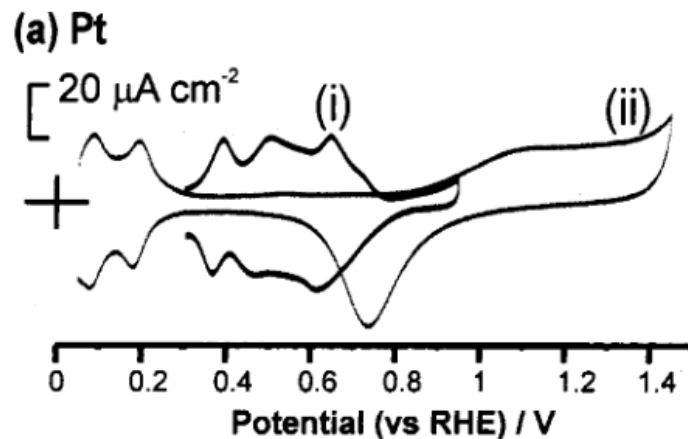
ИК-спектры





**К задаче для аспирантов:
Ru и PtRu**

	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



Задачи для аспирантов

1

В работе J. Phys. Chem. B 106 (2002) 1036 описана зависимость заполнения поверхности PtRu атомами металлического рутения (не занятого кислородом) от потенциала, при котором производится выдержка перед экспериментами по Cu upd. Она получена из рис. 8 и приведена на рис. 10. Получить аналогичную зависимость по доступным на рис. 7 сведениям для рутения.

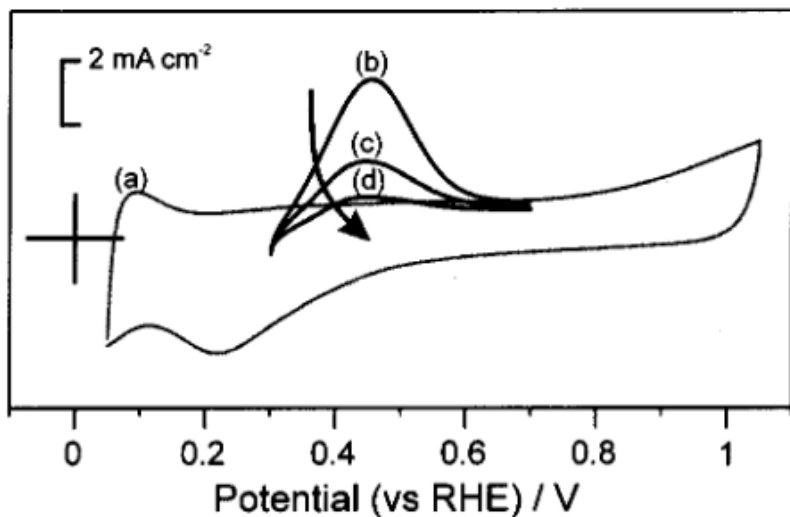


Figure 7. Background and upd stripping voltammetry for copper deposited onto high-surface-area unsupported 0.43 mg cm^{-2} ruthenium catalyst bound to a glassy carbon electrode with Nafion. (a) Background response in $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ and stripping voltammetry as a function of pretreatment potential (300 s) at (b) 0.3, (c) 0.5, and (d) 1.05 V. The copper was adsorbed at 0.3 V for 60 s from a solution composed of $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ and $2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ CuSO}_4$ at $\nu = 0.01 \text{ V s}^{-1}$.

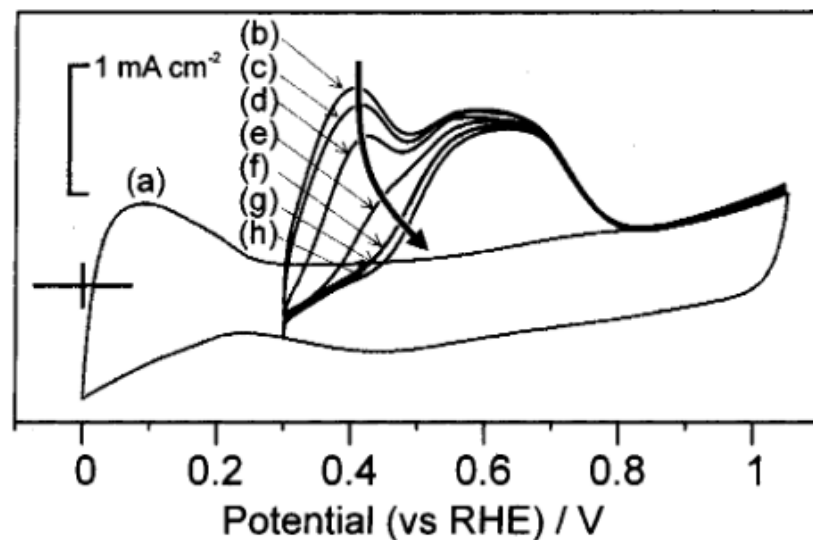


Figure 8. Background and upd stripping voltammetry for copper deposited onto high-surface-area unsupported 0.51 mg cm^{-2} platinum–ruthenium catalyst bound to a glassy carbon electrode with Nafion. (a) Background response in $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ and stripping voltammetry as a function of pretreatment potential (300 s) at (b) 0.3, (c) 0.45, (d) 0.55, (e) 0.65, (f) 0.75, (g) 0.85, and (h) 0.95 V. The copper was adsorbed at 0.3 V for 60 s from a solution of $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ and $2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ CuSO}_4$ at $\nu = 0.01 \text{ V s}^{-1}$.

В работе J. Phys. Chem. B 106 (2002) 1036 представлены методические данные по зависимости затрат заряда на десорбцию адатомов меди от потенциала катодной границы и времени выдержки при нем (воспроизведены слева). Как с учетом этих данных следует поправить результаты работы Electrochem Commun 2 (2001) 207, воспроизведенных справа (величины факторов шероховатости)?

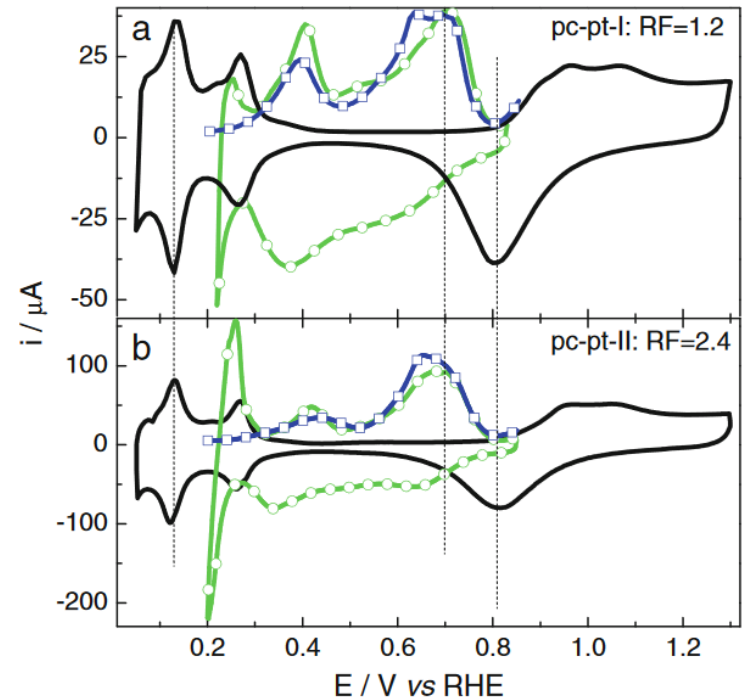
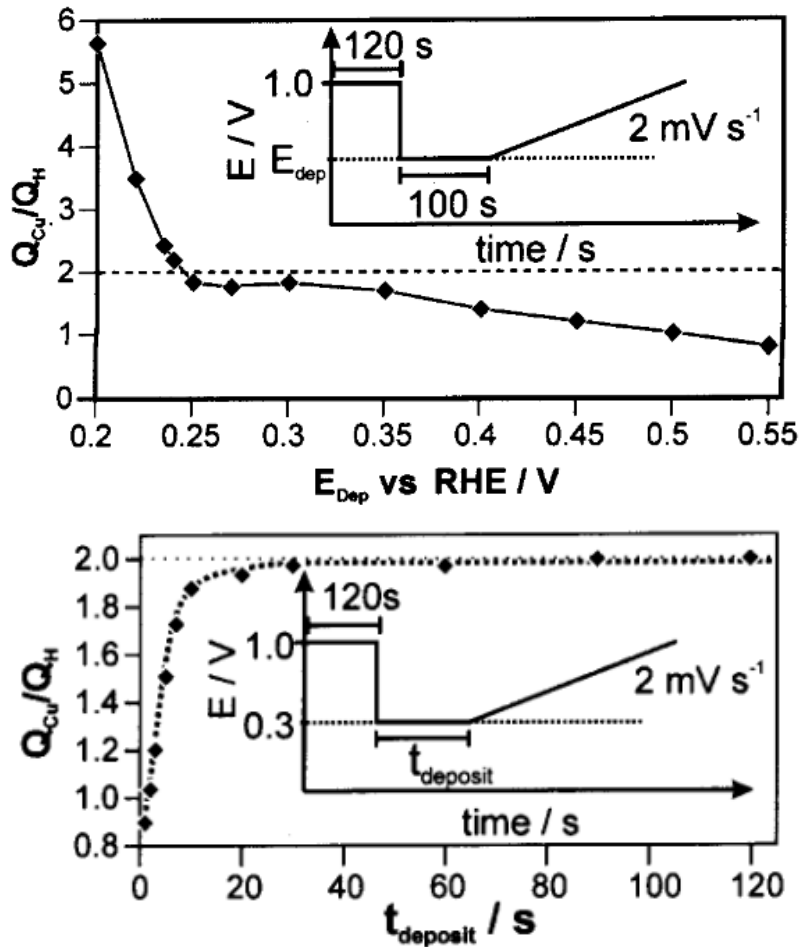
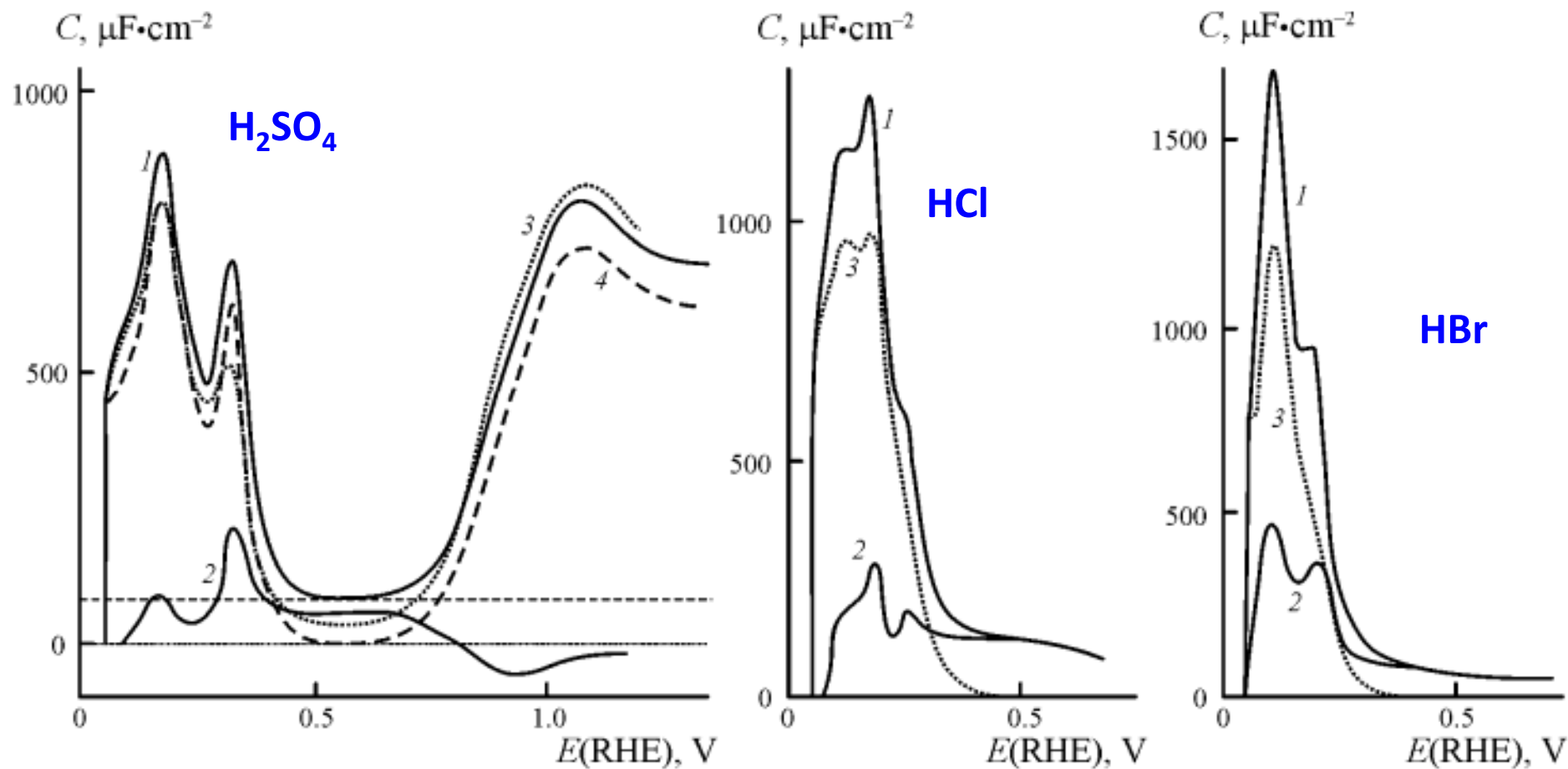


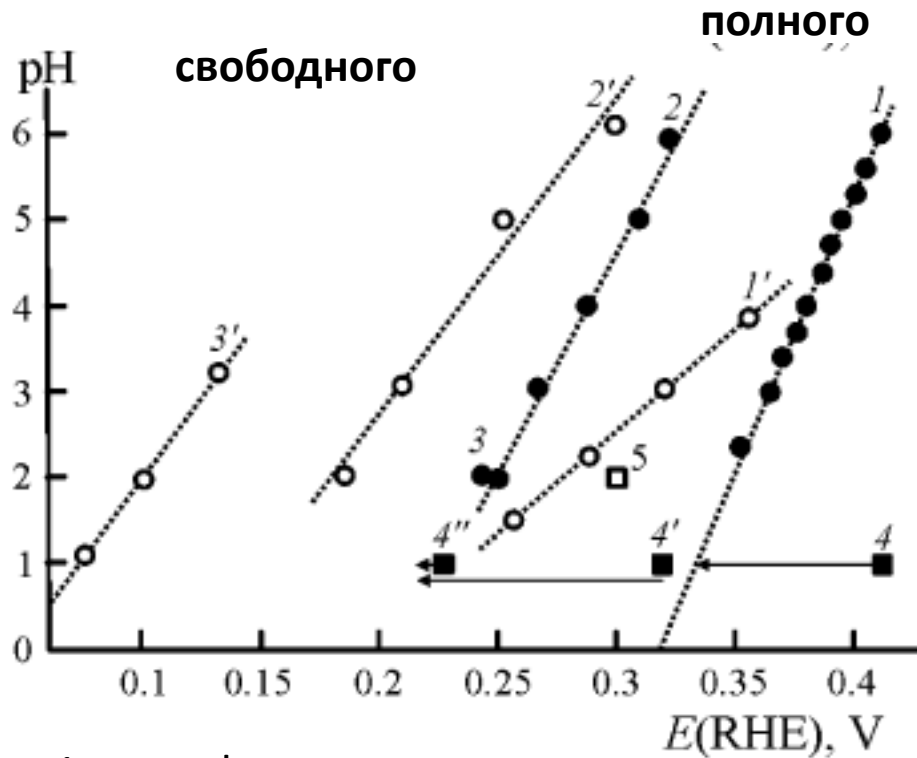
Fig. 1 CVs of a pc-Pt-I and b pc-Pt-II electrodes in 0.5 M H₂SO₄ (solid line, 0.05~1.3 V), 0.5 M H₂SO₄+1 mM CuSO₄ (line with circle, 0.20~0.85 V), and in 0.5 M H₂SO₄ after holding at 0.245 V for 300 s in 0.5 M H₂SO₄+1 mM CuSO₄ (line with square, 0.20~0.85 V); scan rate=20 mV/s

Дополнение о совершенно поляризуемом электроде: вклады адсорбции анионов и водорода в общую поляризационную емкость



Ток обмена образования адатомов (реакция Фольмера) $\sim 1 \text{ A}/\text{cm}^2$

Потенциалы нулевого заряда платины



1 – сульфат

2 – хлорид

3 – бромид

4 – перхлорат,
монокристаллическая Pt

Свободный заряд – зависимость от рН

