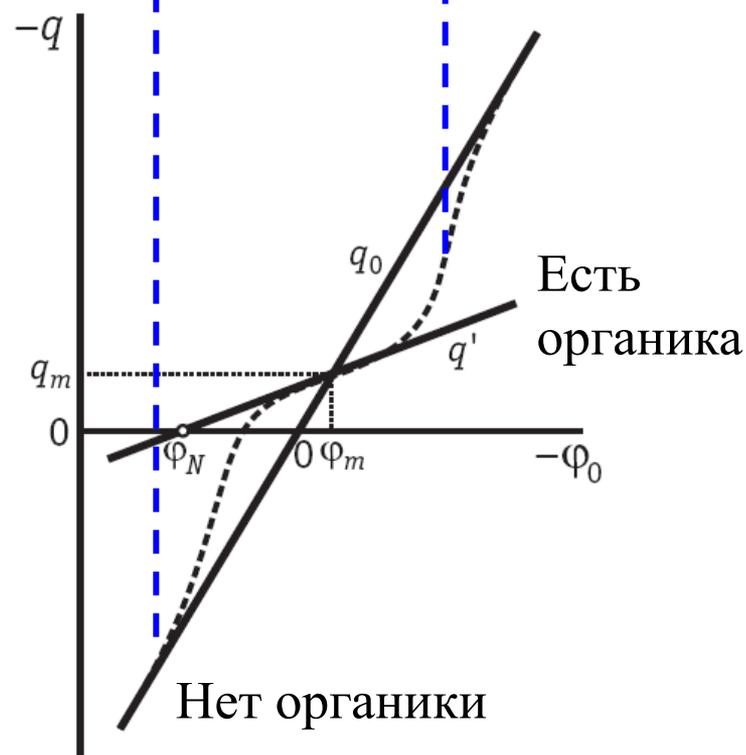
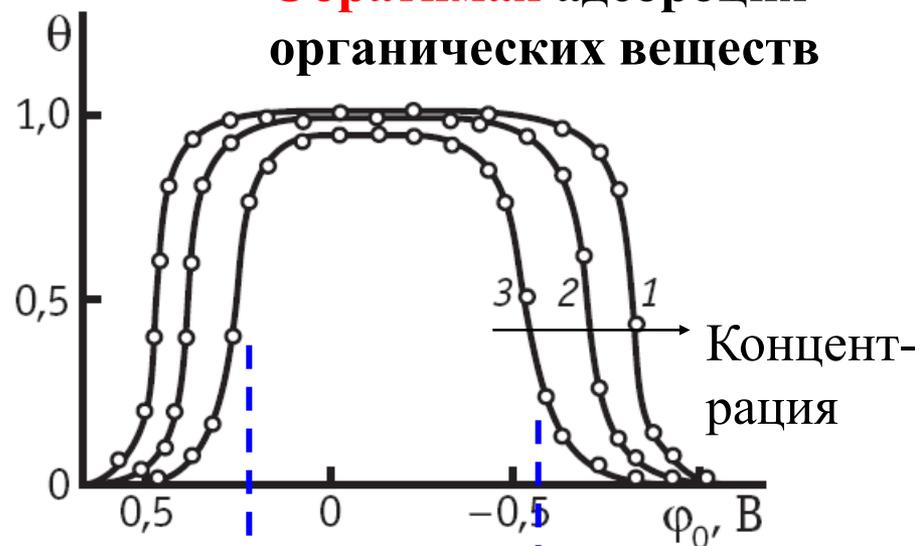


## Обратимая адсорбция органических веществ

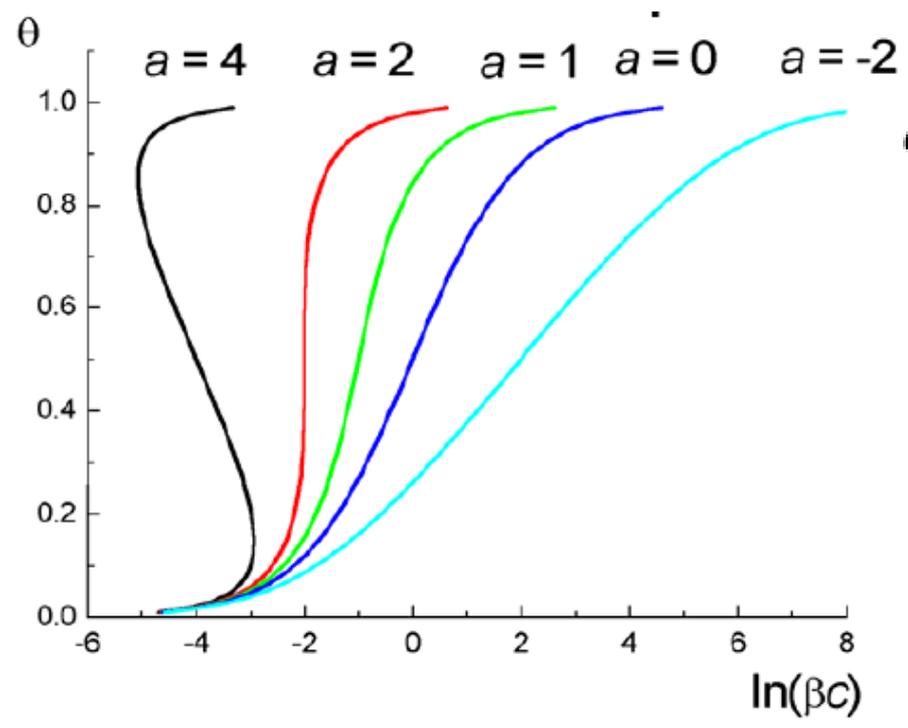


$$\Gamma = \Gamma_{\max} \theta$$

↑  
 Степень заполнения  
 (безразмерная)

## Изотерма Фрумкина

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

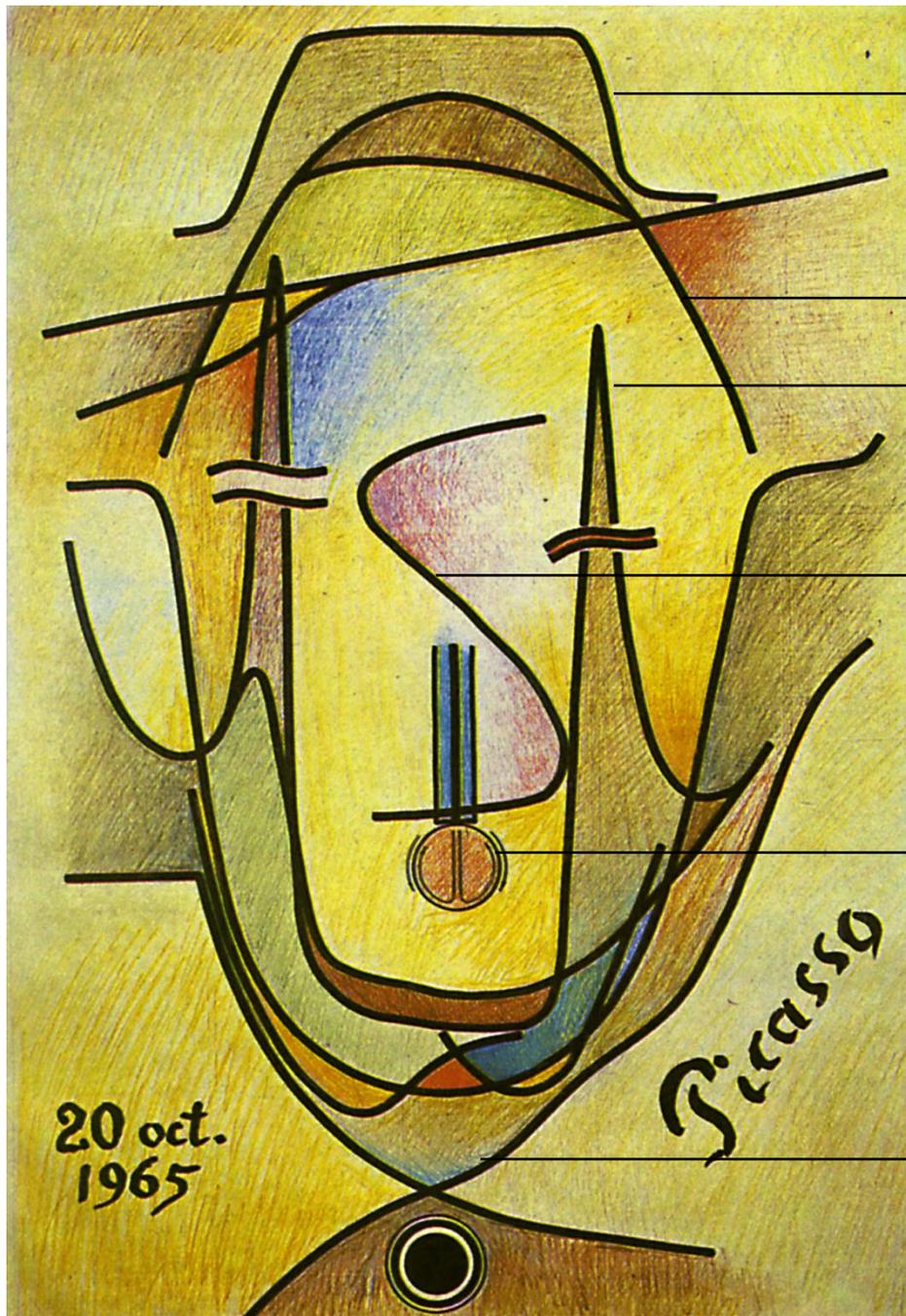


**Внимание!**

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

Это просто другая форма записи (чаще в зарубежных источниках)

↑  
 $2a = -g$



Заполнение органическим веществом,  
зависимость от потенциала (заряда)

Электрокапиллярные кривые

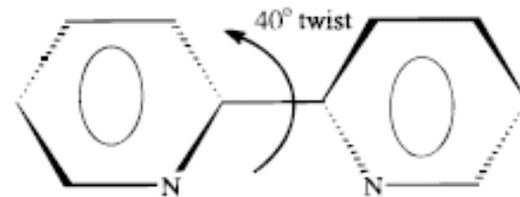
Зависимость емкости от потенциала

Изотерма Фрумкина при сильном  
притягательном взаимодействии  
в адсорбционном слое

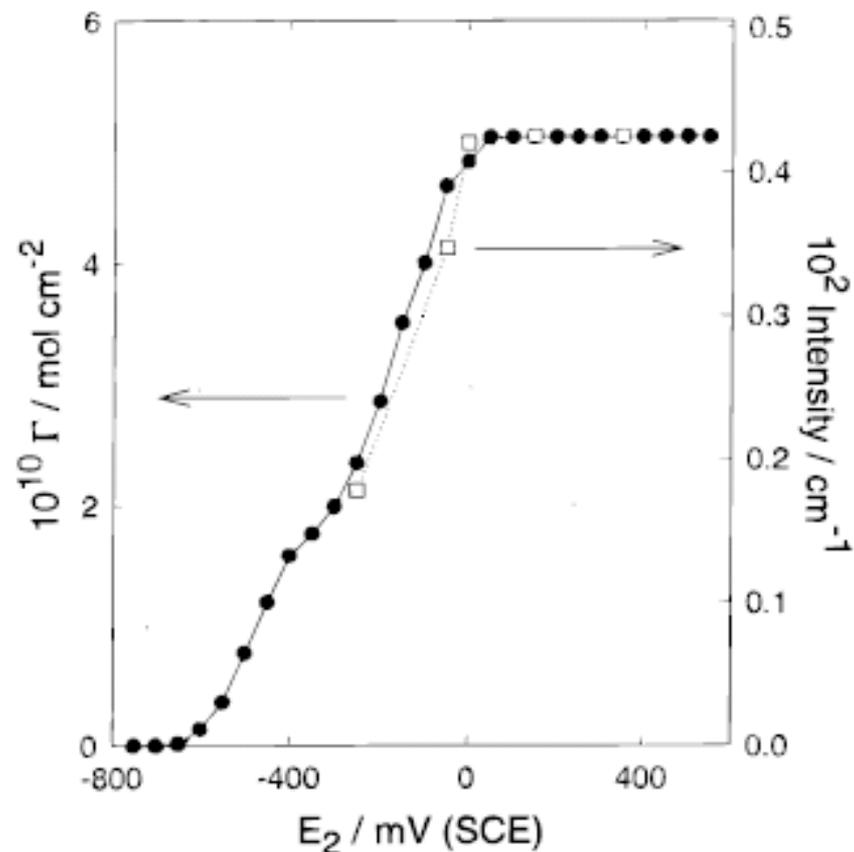
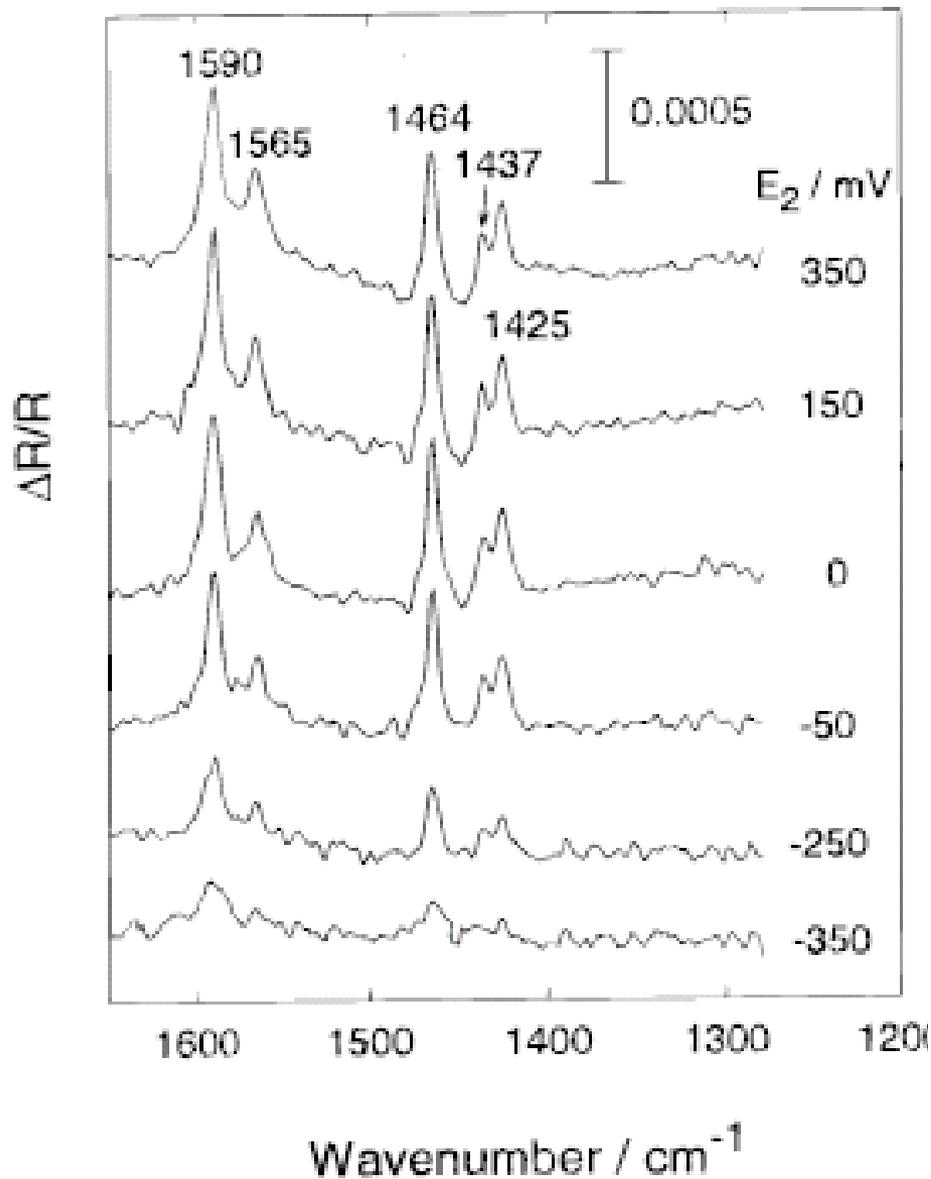
Ртутный капающий электрод

Кривая заряжения Pt

# Спектроскопическое изучение адсорбции сложных молекул

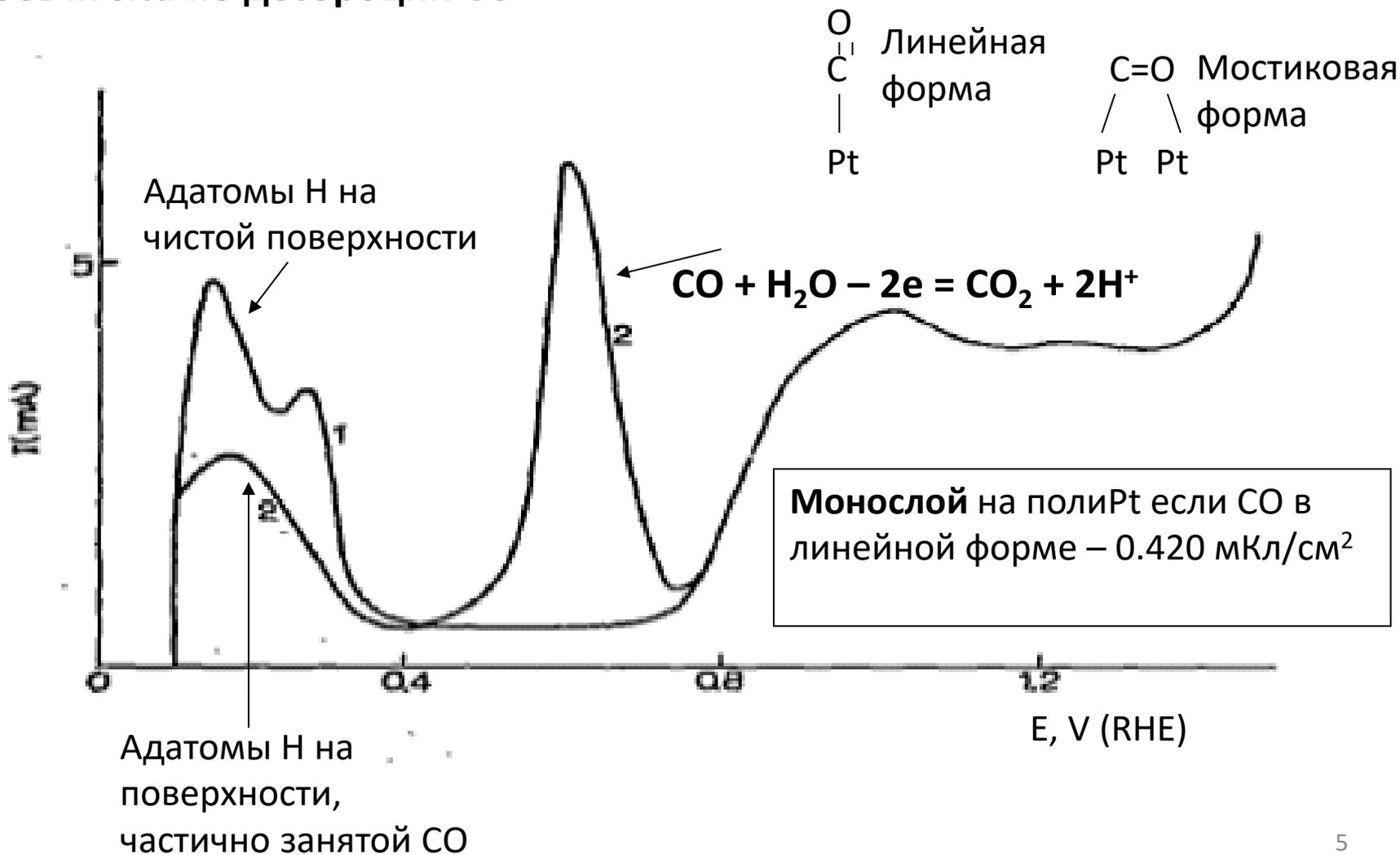


(адсорбция на золоте)

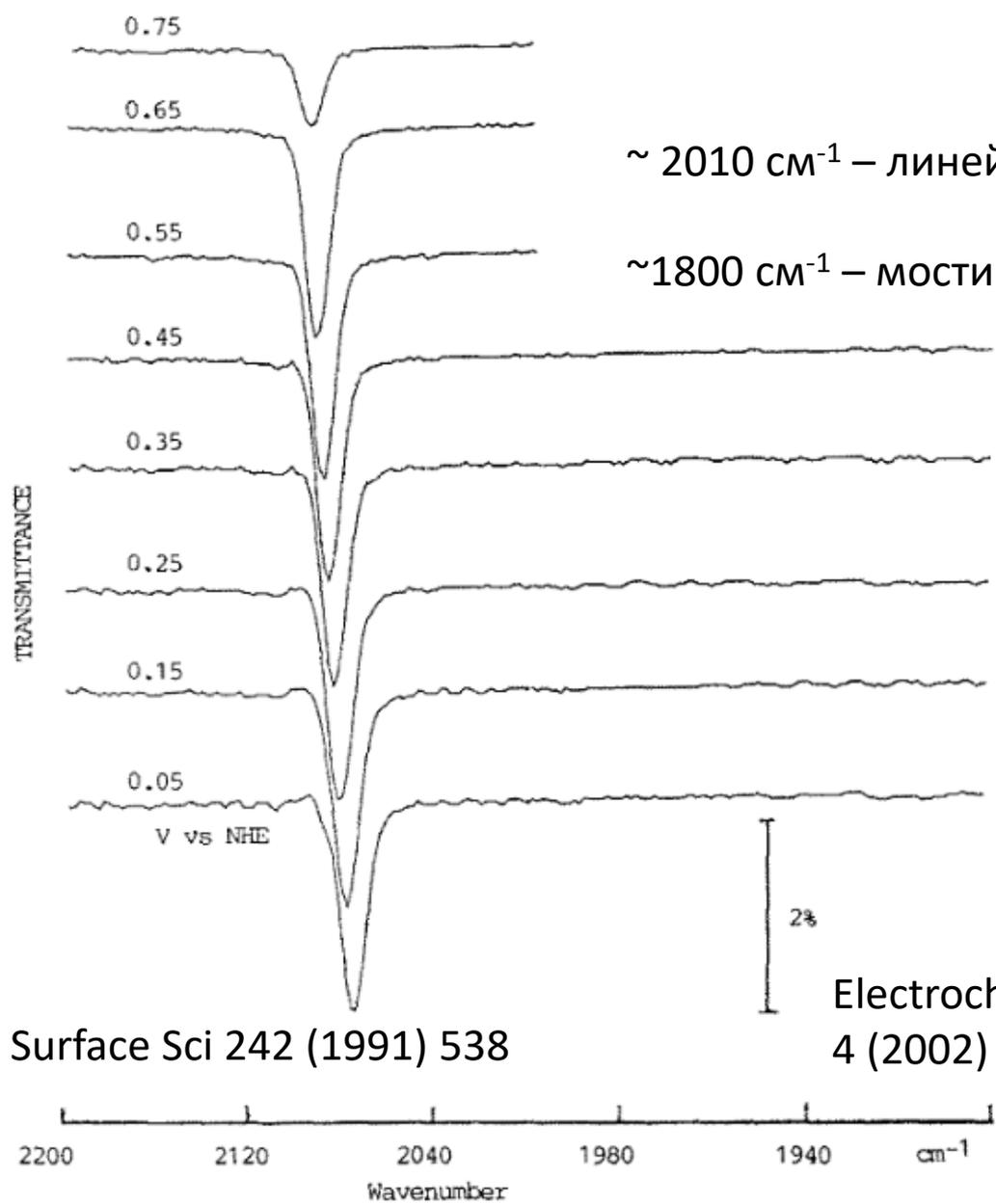


# Органические адсорбаты на металлах группы платины – **необратимая** деструктивная) **адсорбция**

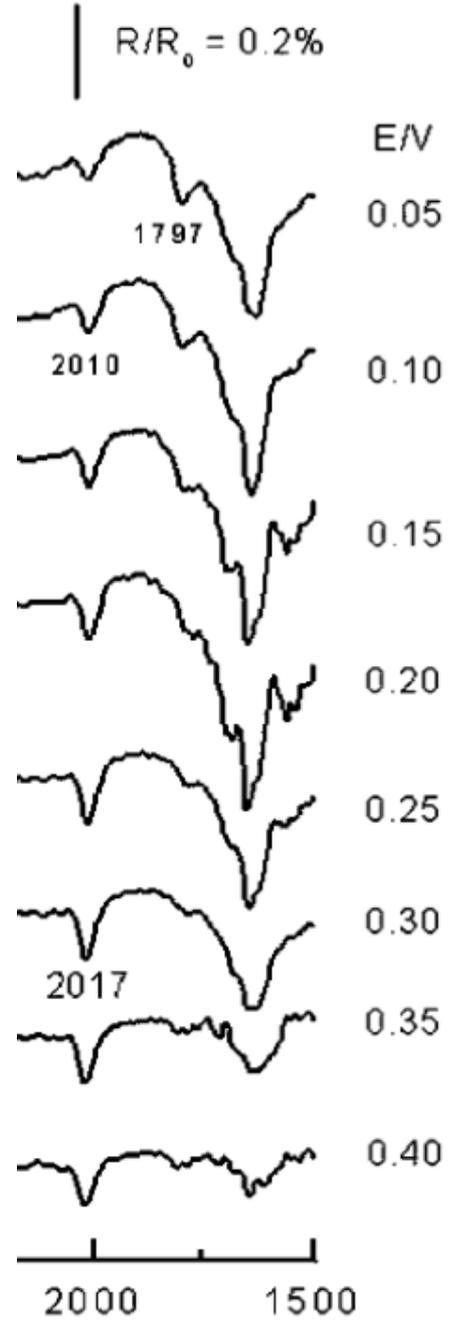
## Определение поверхности и состава смешанных адсорбционных слоев *in situ* по десорбции CO



Валентное колебание CO на Pt(110), разные потенциалы



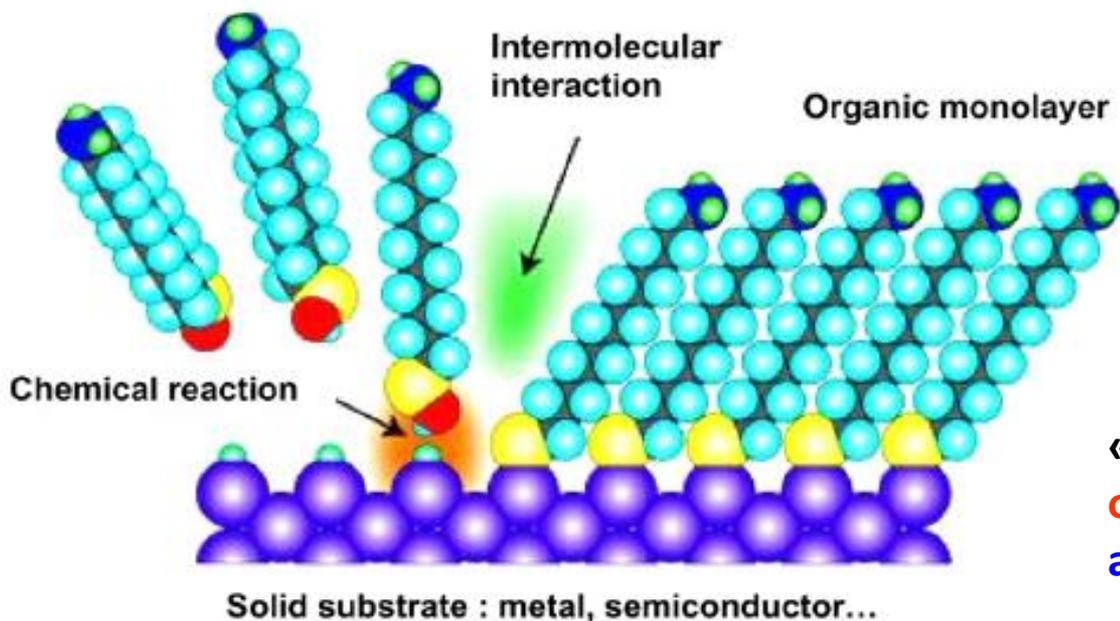
~ 2010 cm<sup>-1</sup> – линейная форма  
~ 1800 cm<sup>-1</sup> – мостиковая форма



Surface Sci 242 (1991) 538

Electrochem. Commun. 4 (2002) 959

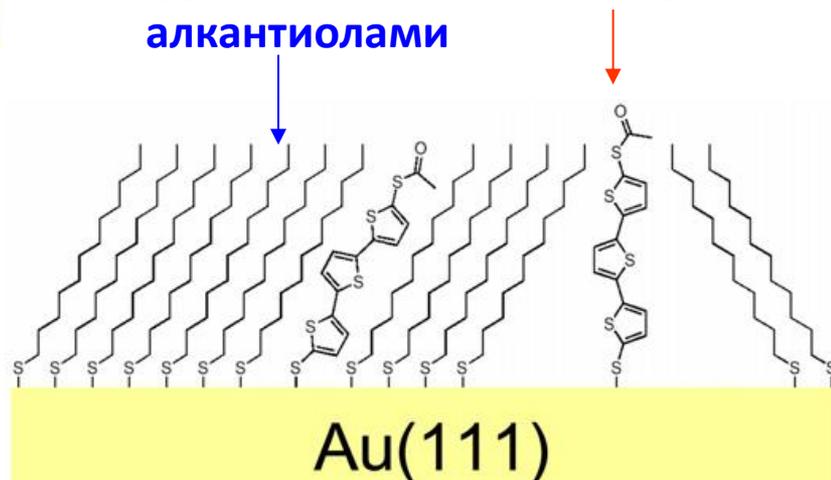
**SAM - самоорганизованные (self-arranged) монослои молекул с концевыми SH-группами (thiol terminated) – необратимая адсорбция**



**Самопроизвольное осаждение:**

- из спиртовых растворов
- из газовой фазы

«Разбавление»  
**функциональных молекул**  
**алкантиолами**

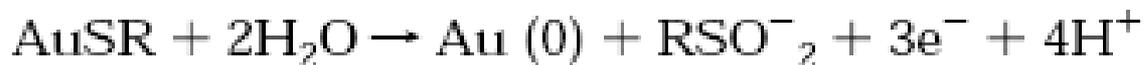


**Удаление тиолов с поверхности:**

восстановительное

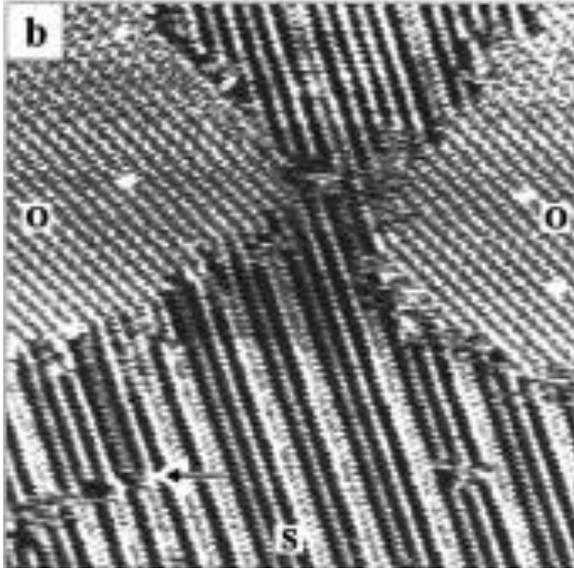


окислительное

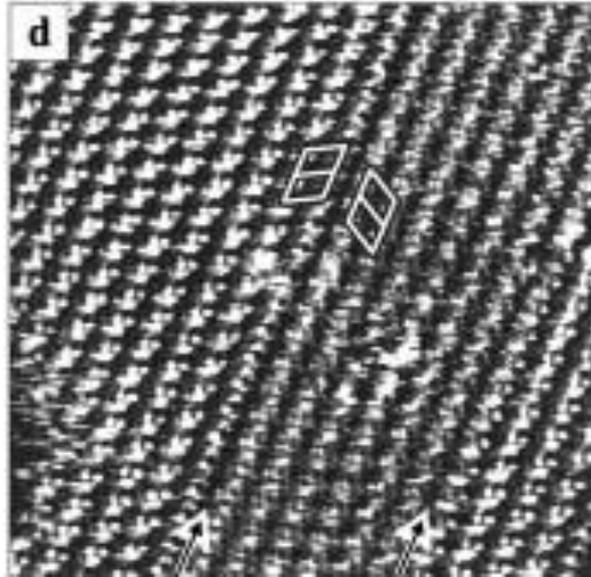


## Этантиол на Au(111)

36 nm × 36 nm



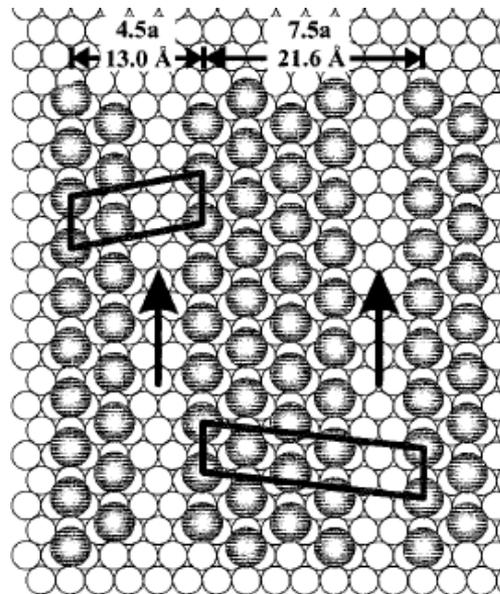
17 nm × 17 nm



## Домены в слоях

тиолов:

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

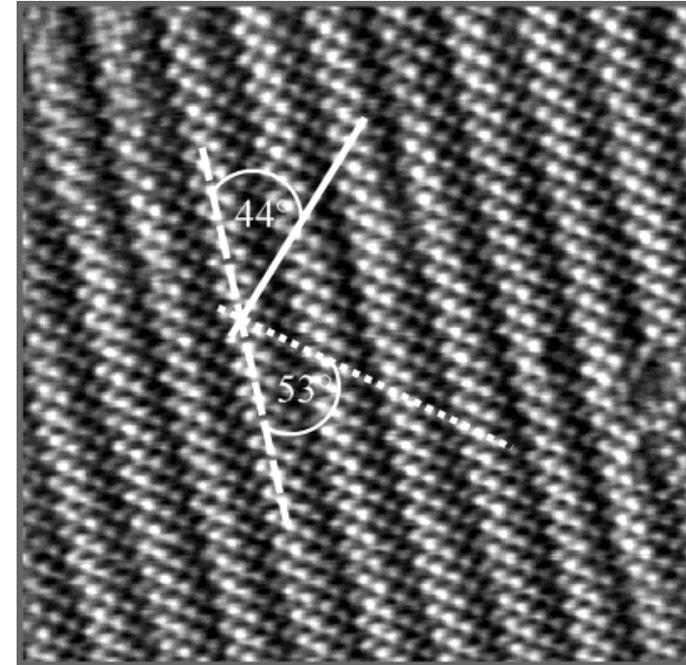


зеркальные  
домены



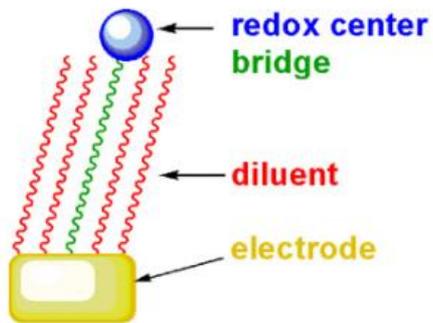
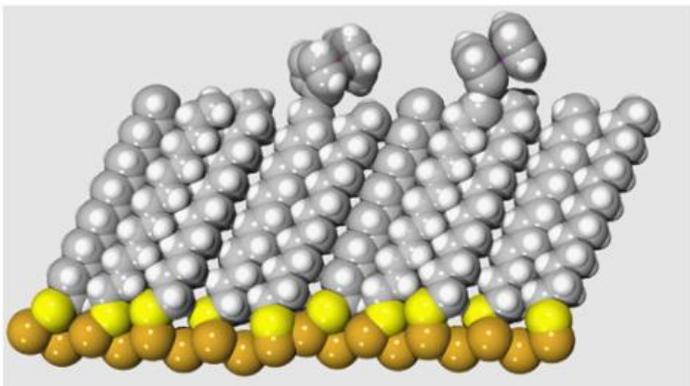
## Бутантиол на Au(100)

15x15 нм<sup>2</sup>



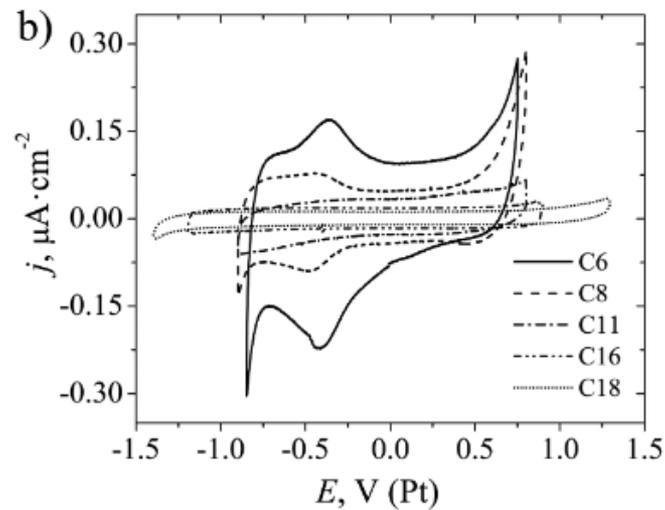
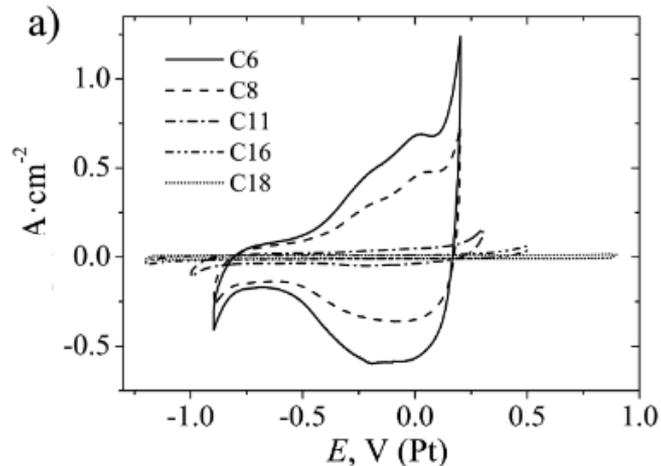
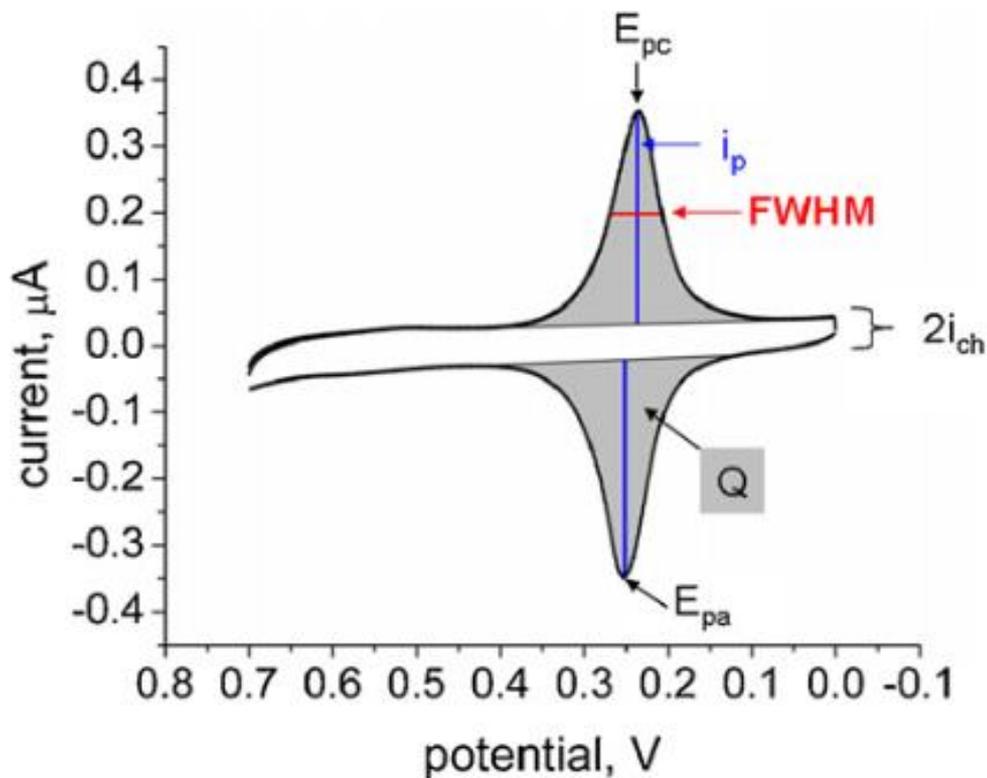
Langmuir 19 (2003) 830

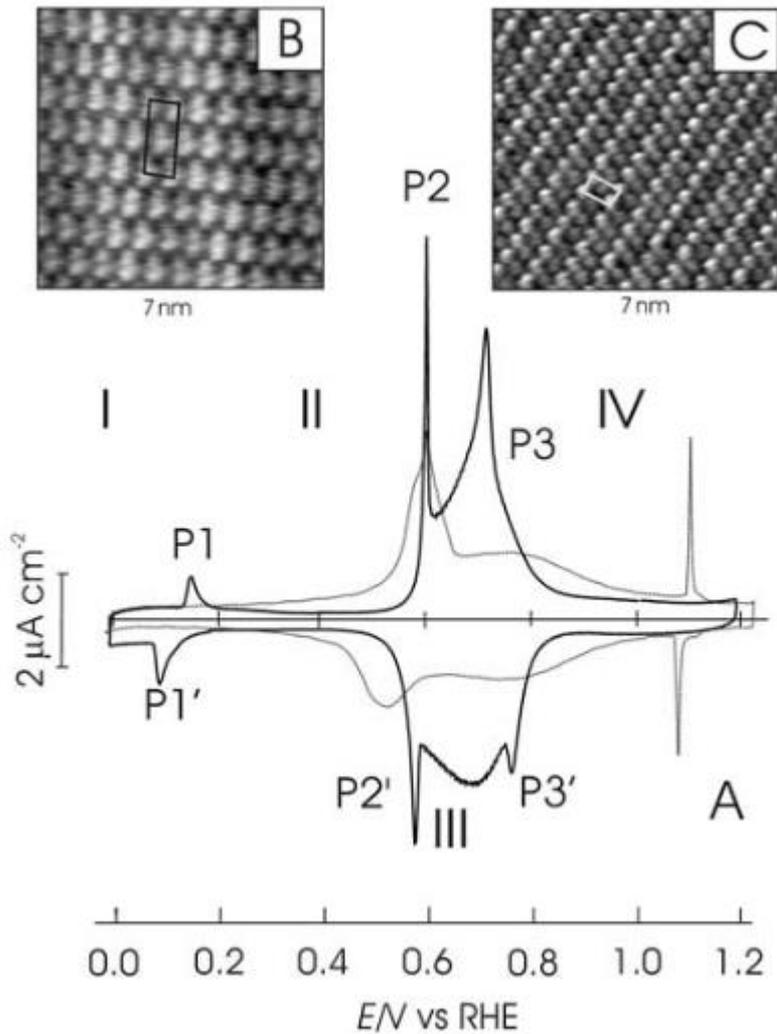
Langmuir 15 (1999) 2435



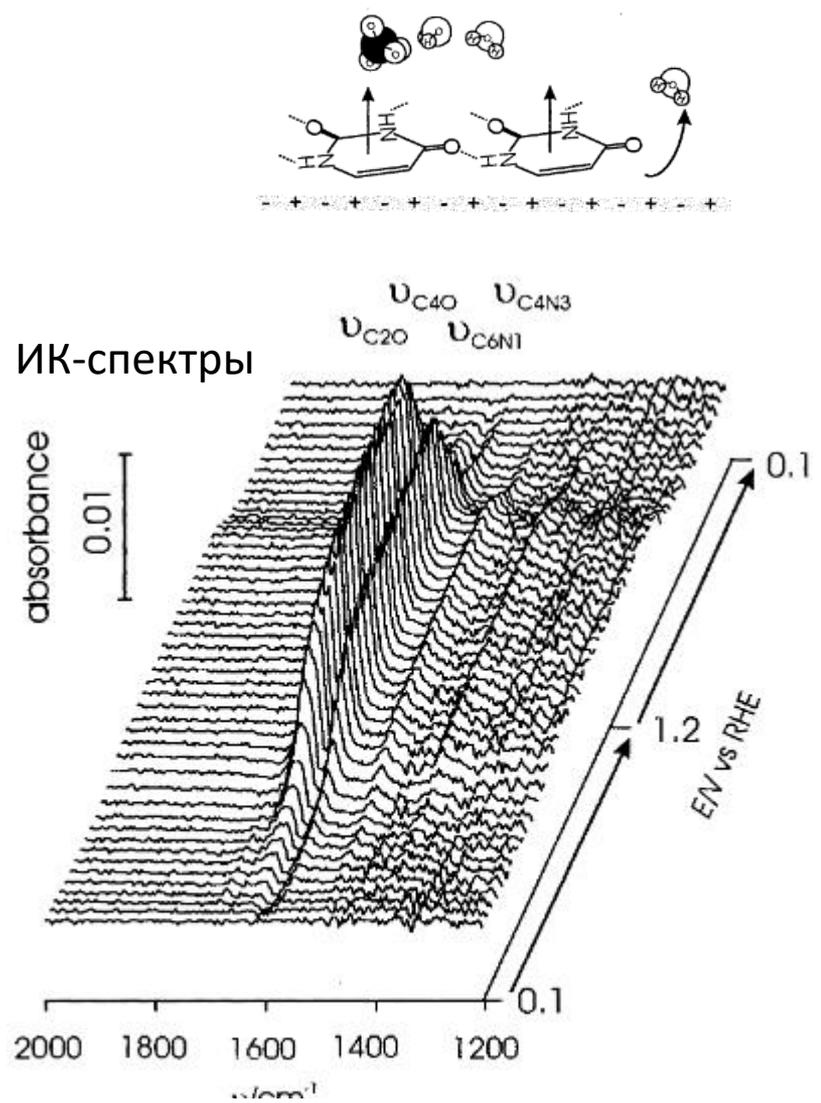
В ионной жидкости:  
 частичная проницаемость  
 «коротких» тиолов для  
 некоторых ионов.

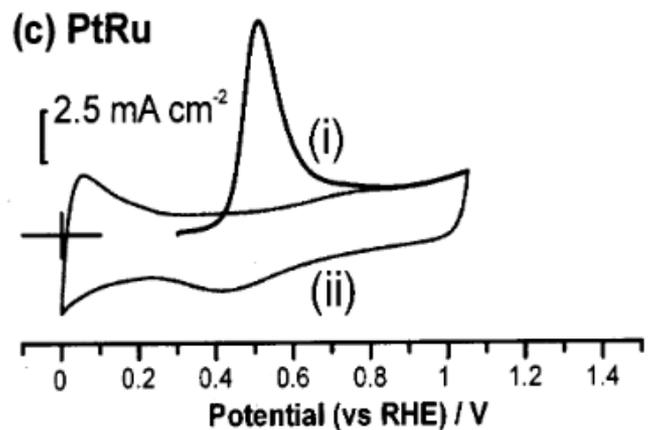
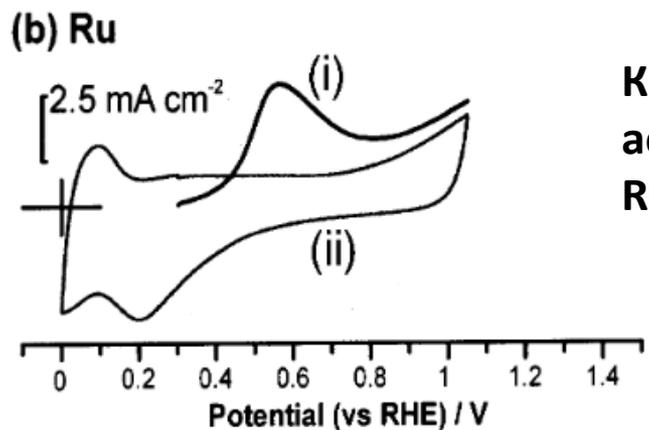
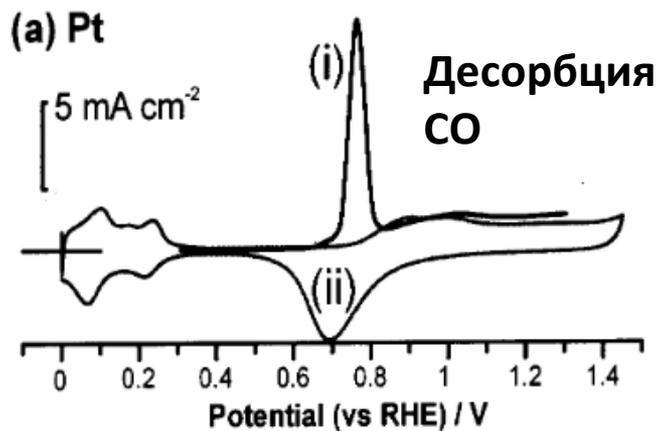
Coord. Chem. Rev. 254 (2010) 1769





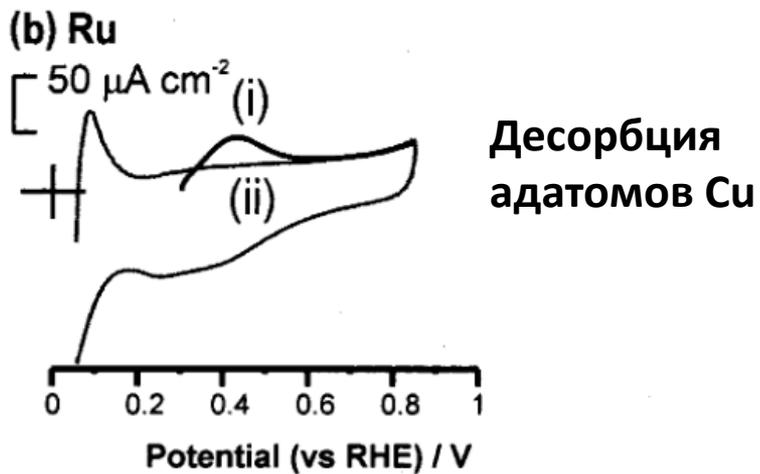
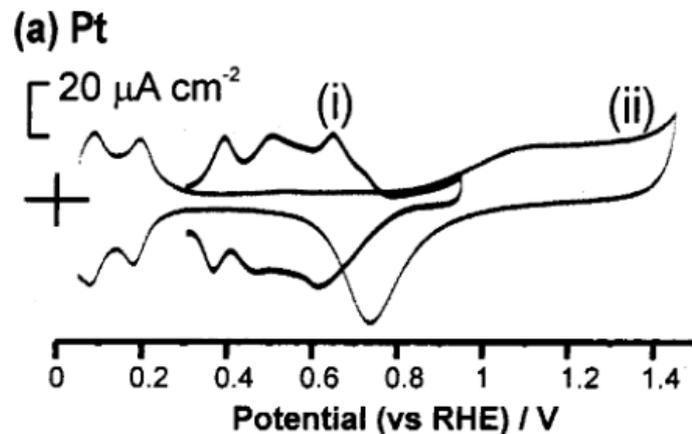
Урацил на Au(111)





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

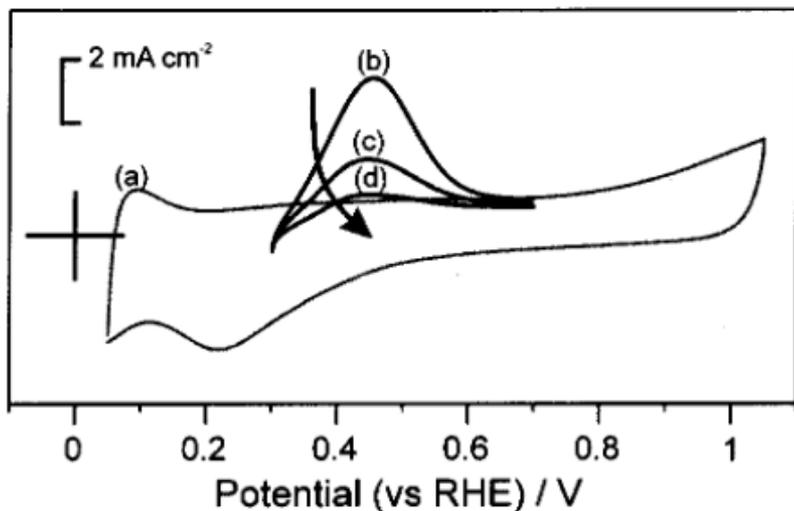
	measurement method			
	N <sub>2</sub> BET <sup>a</sup>	H adsorption	CO stripping	Cu stripping
Pt	50	53	52	55
Ru	15–25	NA	47	23
Pt–Ru	70–80	NA	69	74



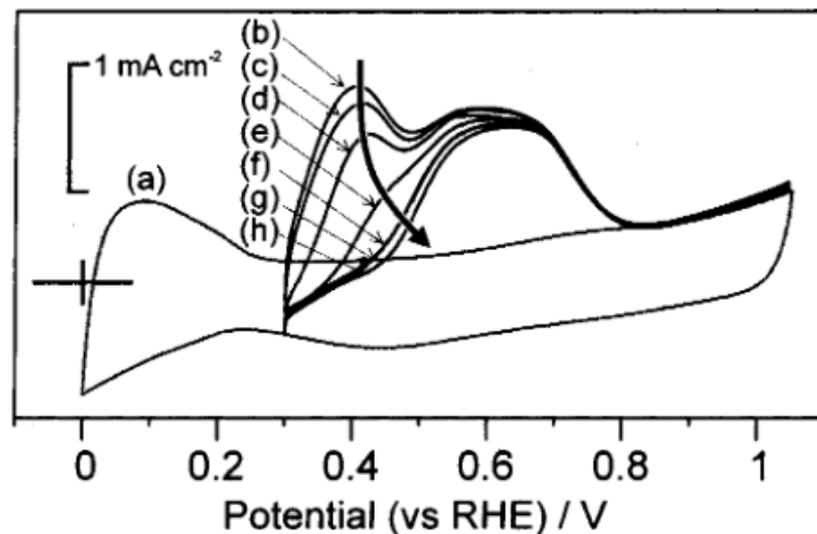
## Задачи для аспирантов

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.

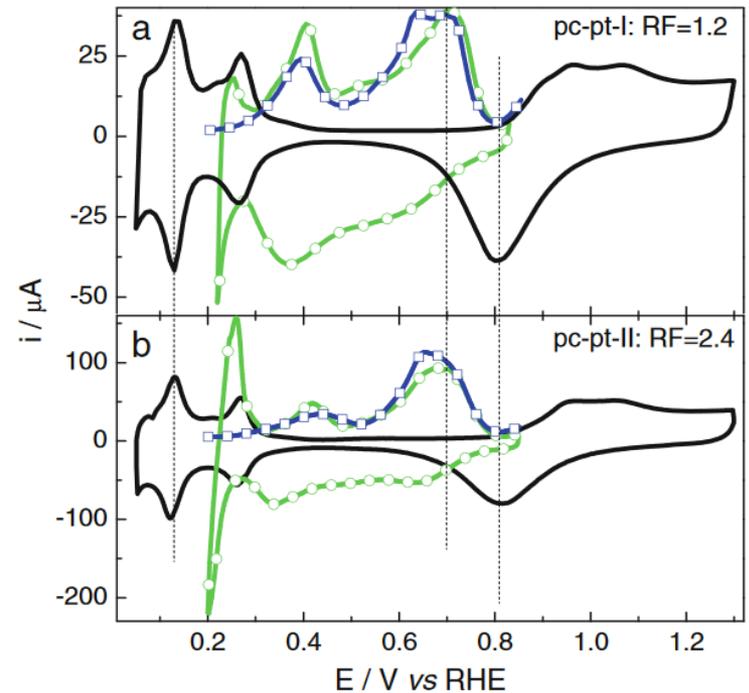
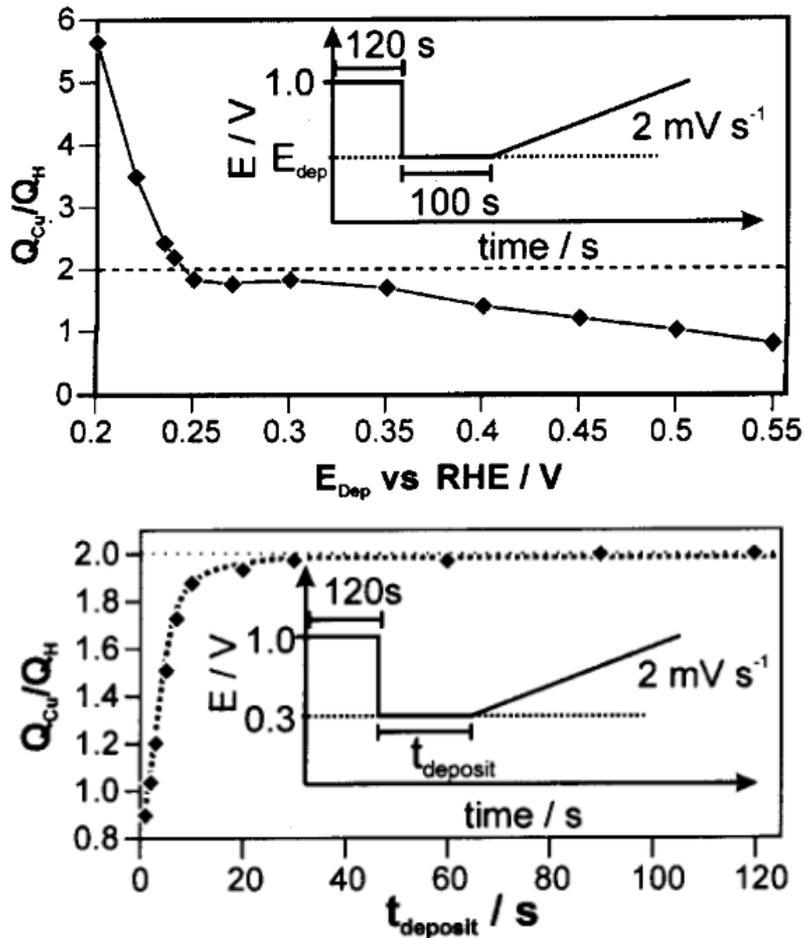


**Figure 7.** Background and upd stripping voltammetry for copper deposited onto high-surface-area unsupported  $0.43 \text{ mg cm}^{-2}$  ruthenium catalyst bound to a glassy carbon electrode with Nafion. (a) Background response in  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  and stripping voltammetry 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  $\nu = 0.01 \text{ V s}^{-1}$ .



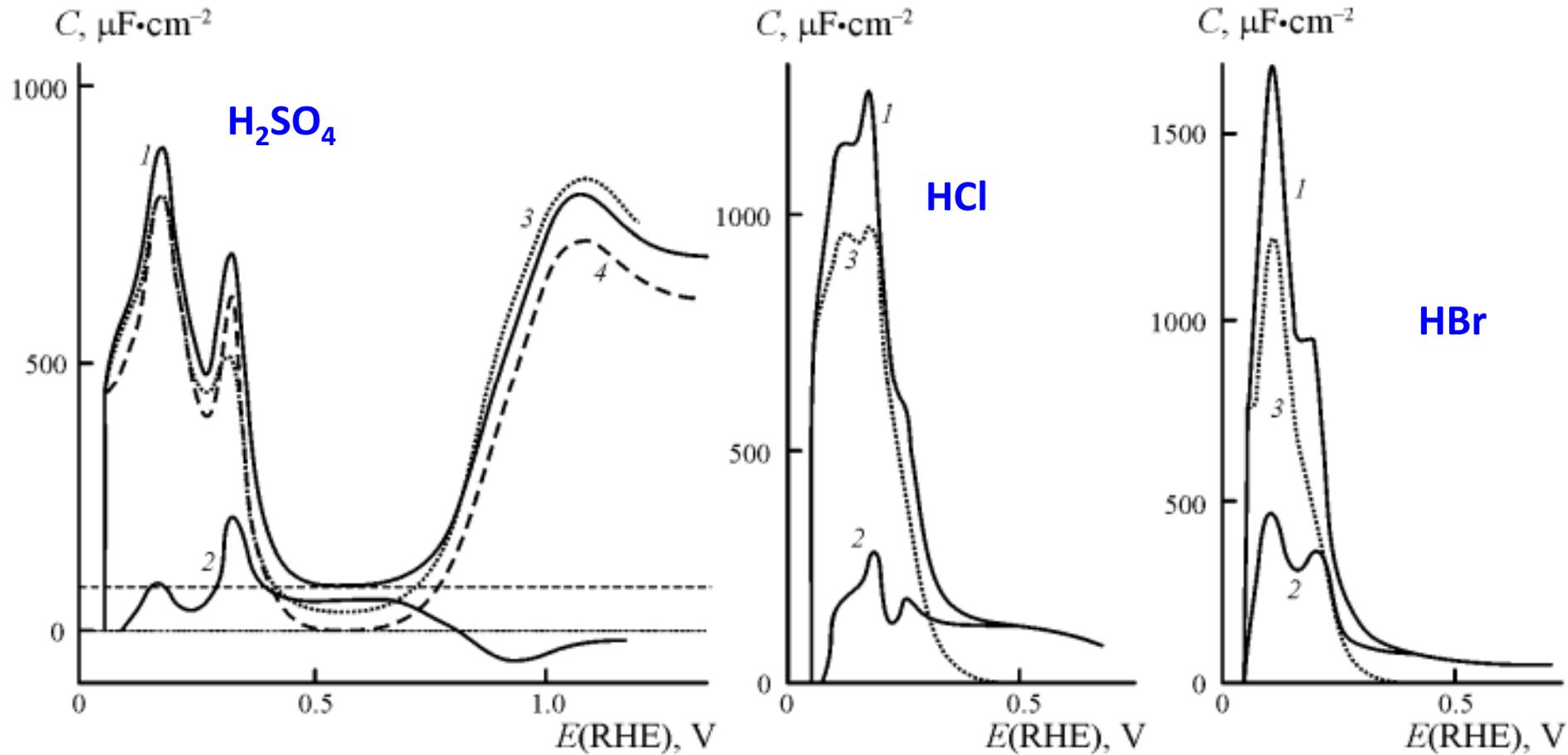
**Figure 8.** Background and upd stripping voltammetry for copper deposited onto high-surface-area unsupported  $0.51 \text{ mg cm}^{-2}$  platinum–ruthenium catalyst bound to a glassy carbon electrode with Nafion. (a) Background response in  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  and stripping 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 12 (2011) 207, воспроизведенных справа (величины факторов шероховатости)?



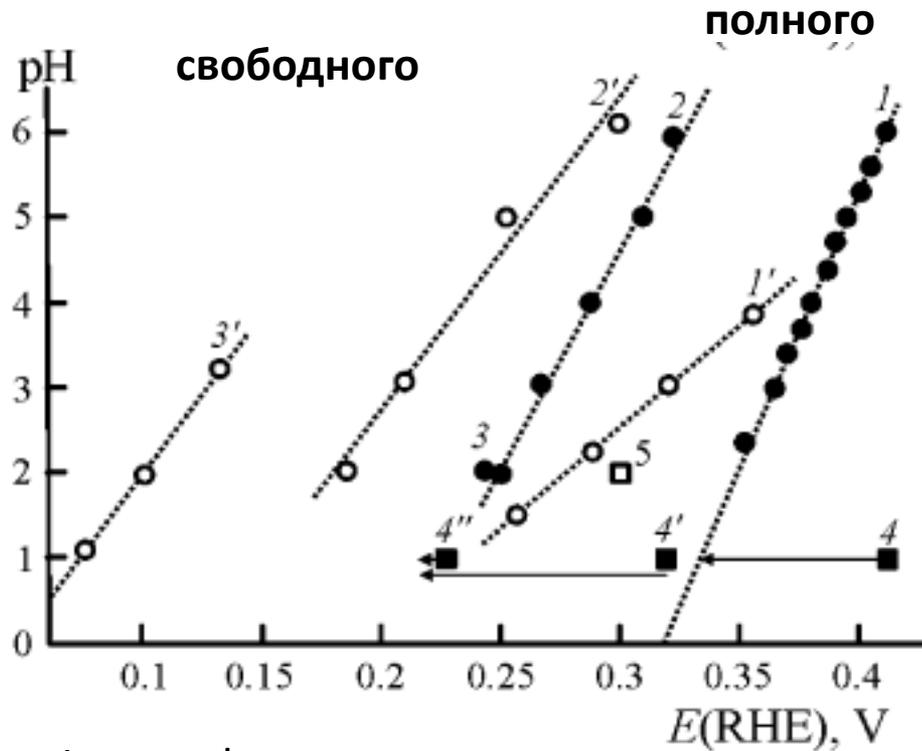
**Fig. 1** CVs of a pc-Pt-I and b pc-Pt-II electrodes in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (solid line, 0.05~1.3 V), 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+1 mM CuSO<sub>4</sub> (line with circle, 0.20~0.85 V), and in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> after holding at 0.245 V for 300 s in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+1 mM CuSO<sub>4</sub> (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



Свободный заряд – зависимость от рН

