

Строение заряженных межфазных границ и адсорбция с переносом заряда

Зачем все это нужно

Термодинамические аспекты

Соадсорбция и адсорбционные подрешетки

Явление *underpotential deposition*. перенос заряда.

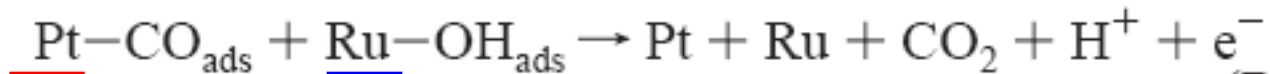
Уточнение смысла параметров изотерм адсорбции

«Технологические» приложения

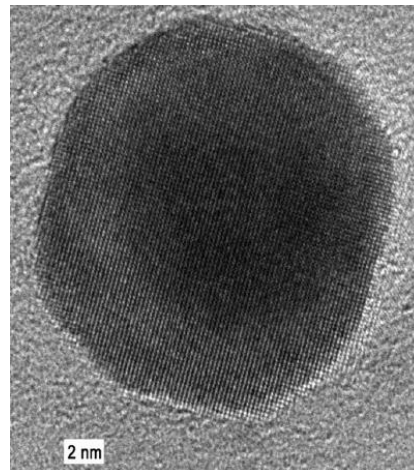
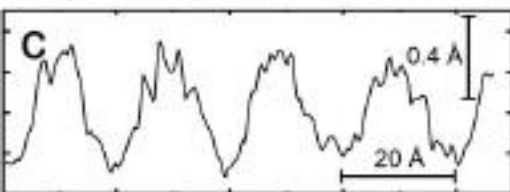
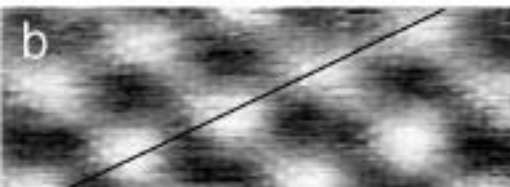
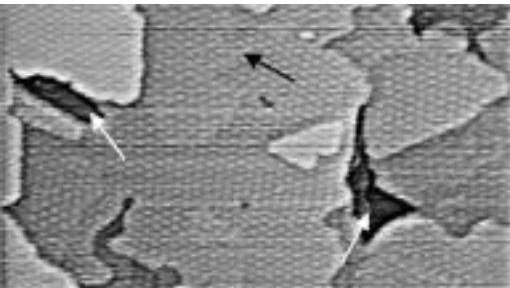
Зачем все это нужно

Заполнения поверхности –
- аналоги концентрации,
нужны для изучения кинетики;
адсорбционные слои =
= реакционные слои.

1. Катализ (гетерогенный и медиаторный)



2. Технологии (квази)двумерных систем



Монослои адсорбатов –
стабилизаторы = матрицы,
нужно знать в каких
условиях они образуются.

3. Начальные стадии осаждения фазовых островков и пленок

Адсорбаты – «строительные блоки»,
нужно знать как повлиять на размер
и концентрацию «блоков» (островков).

Строение межфазной границы

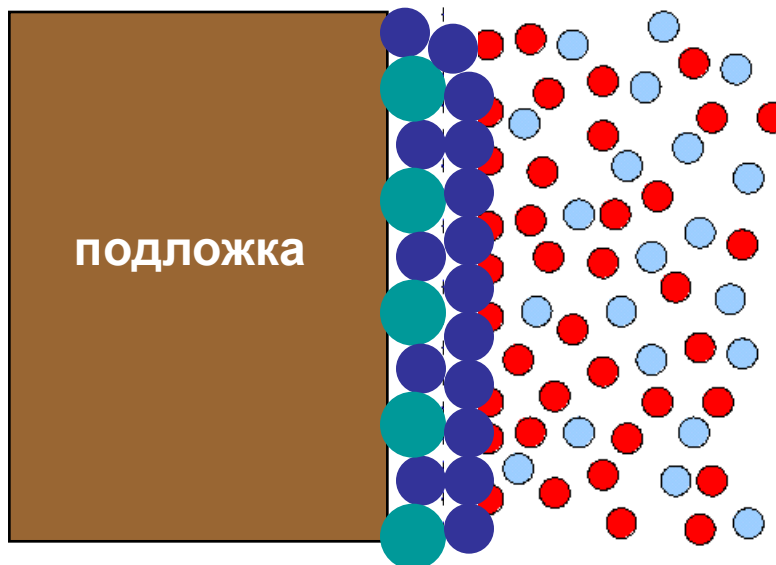
адсорбция с переносом заряда

(это всегда хемосорбция):



в результате переноса заряда
с аниона (или на катион)
получаются **адатомы**

в «плотной» части «двойного
слоя» всегда оказывается
более одного компонента



● Молекулы
растворителя

● Ox/Red

Ионы в
растворителе
(диффузный слой)

Нужно разделить ионную адсорбцию и адсорбцию с переносом заряда

Свободный заряд $\rightarrow q = -F \sum_i (z_i \Gamma_i)$

↓

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

Оценки:

- заряд, связанный с ионной адсорбцией, в реальных системах может достигать 30 мкКл/см^2 ;
- полный заряд, связанный с хемосорбцией, может изменяться на $200\text{-}400 \text{ мкКл/см}^2$



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 материалах с развитой поверхностью из малого объема раствора

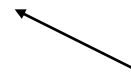
титрование



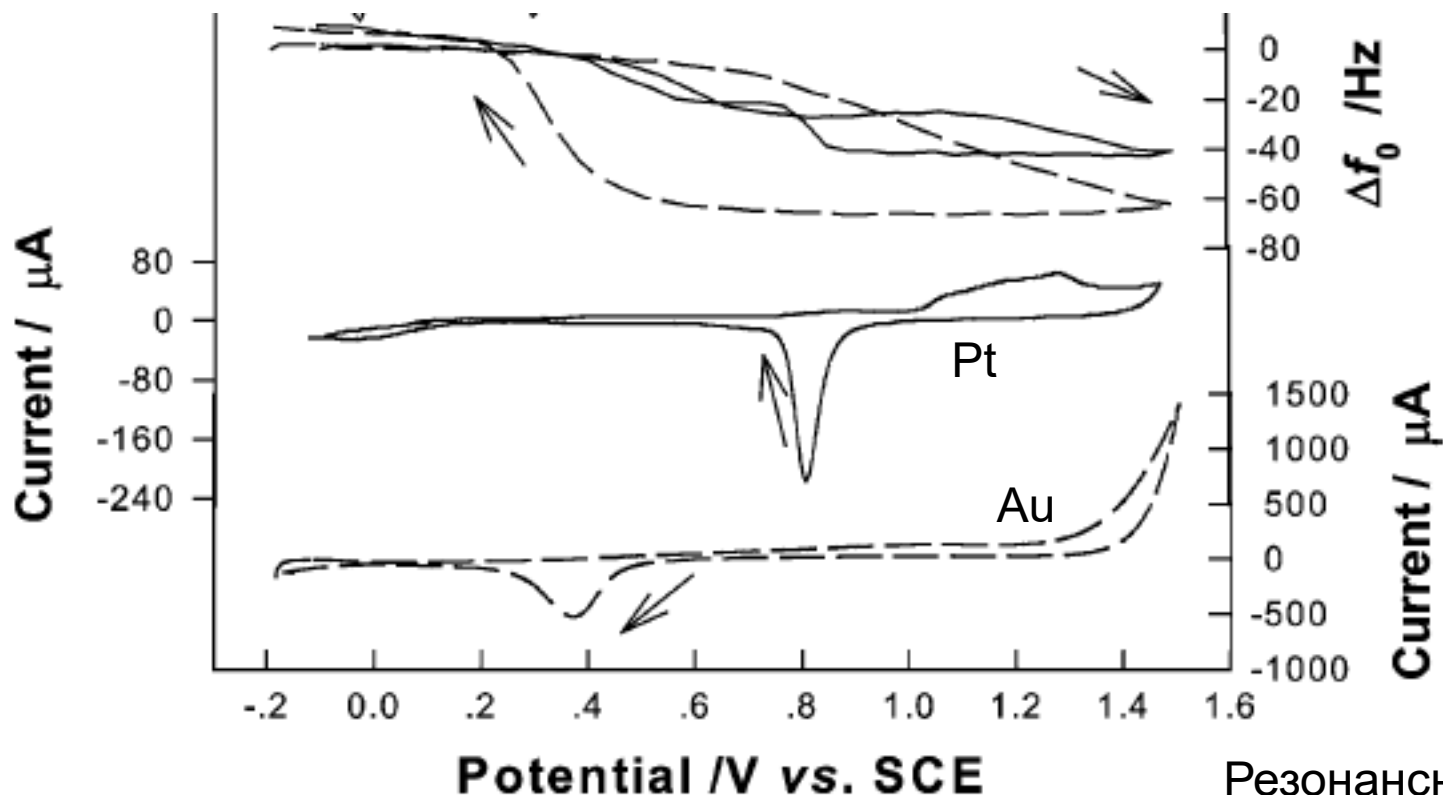
спектрофотометрия



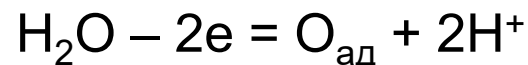
электропроводность



Кулонометрия (в режиме вольтамперометрии) и изменение массы (QCM)



Адсорбция кислорода с переносом заряда:



$$\Delta f_0 = f_0(m + \Delta m) - f_0(m) = - \left(\frac{f_0(m)}{Ax_q \rho_q} \right) \Delta m$$

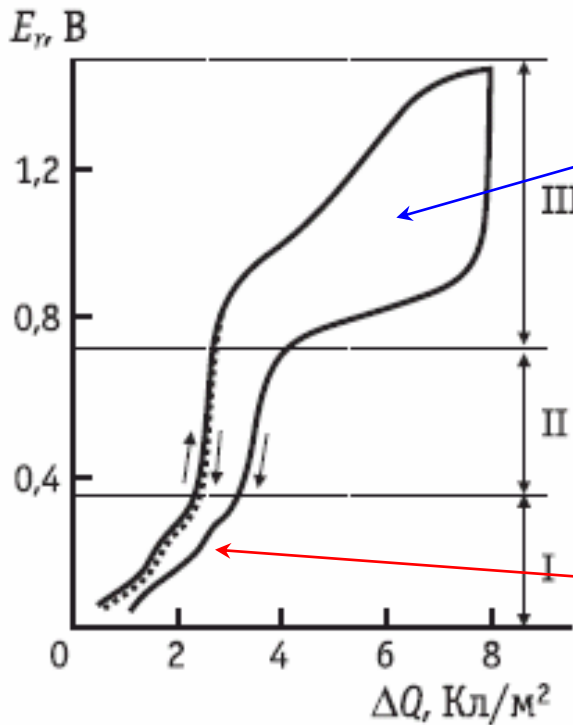
Резонансная частота
исходного кварца



Площадь, толщина, 5
плотность кварца



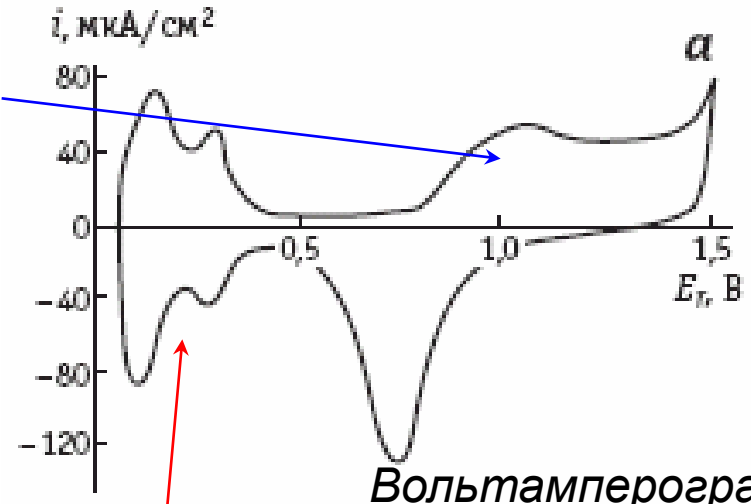
Кривая заряжения



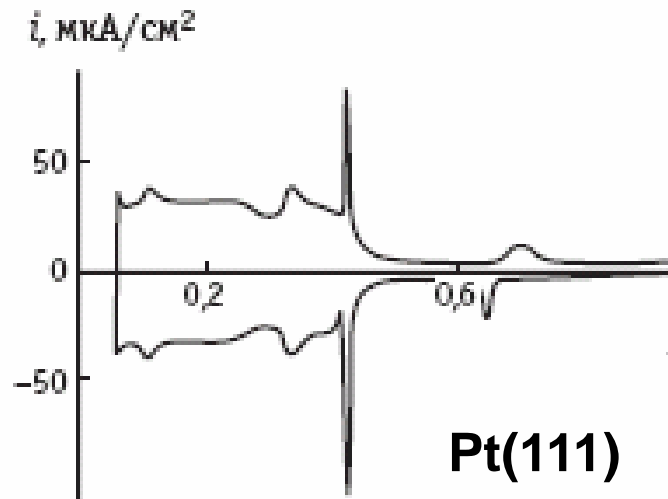
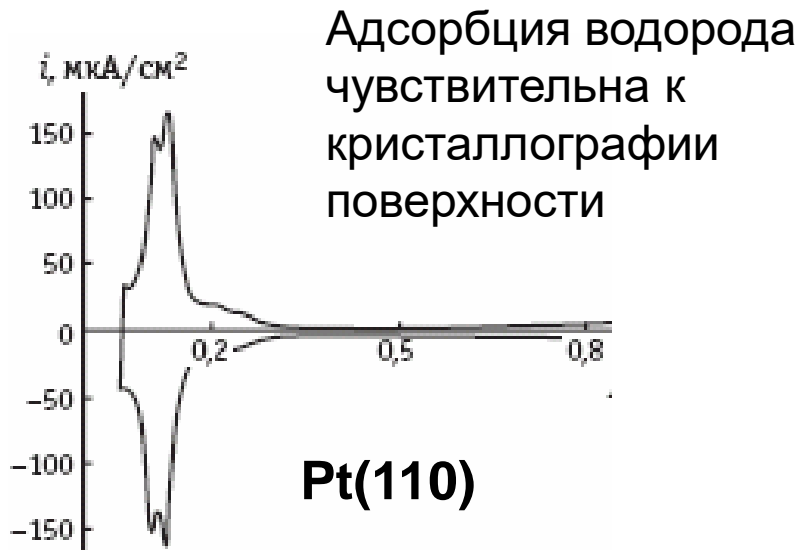
Платиновый электрод

Адсорбция кислорода

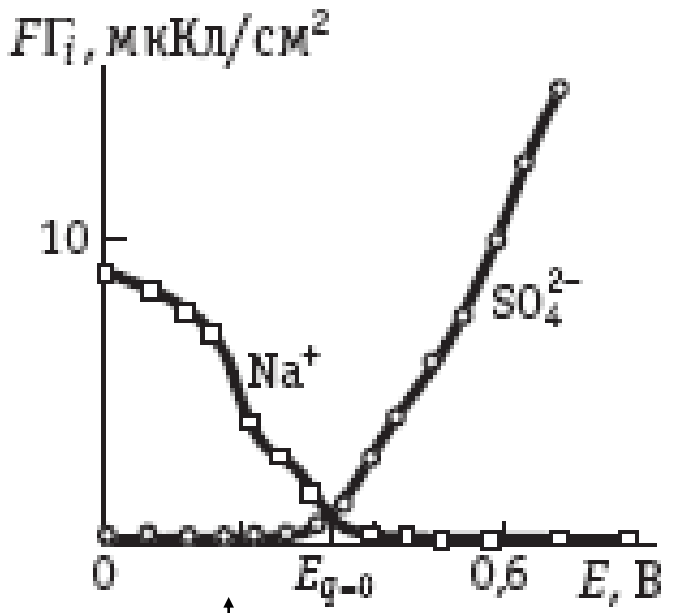
Адсорбция водорода



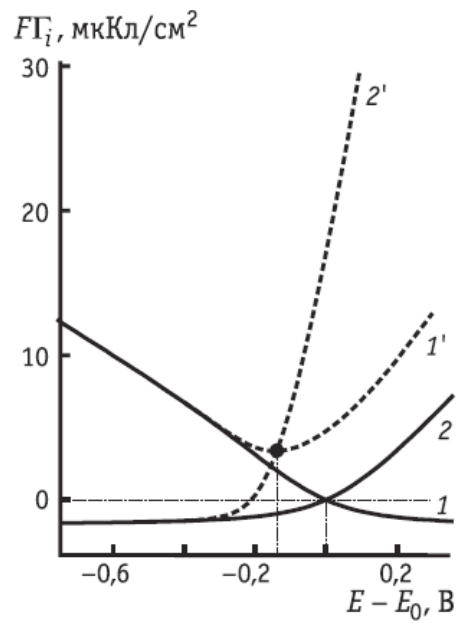
Вольтамперограмма (заряд ΔQ можно рассчитать по площади под кривой)



Адсорбция ионов (свободный заряд) при одновременной адсорбции атомов

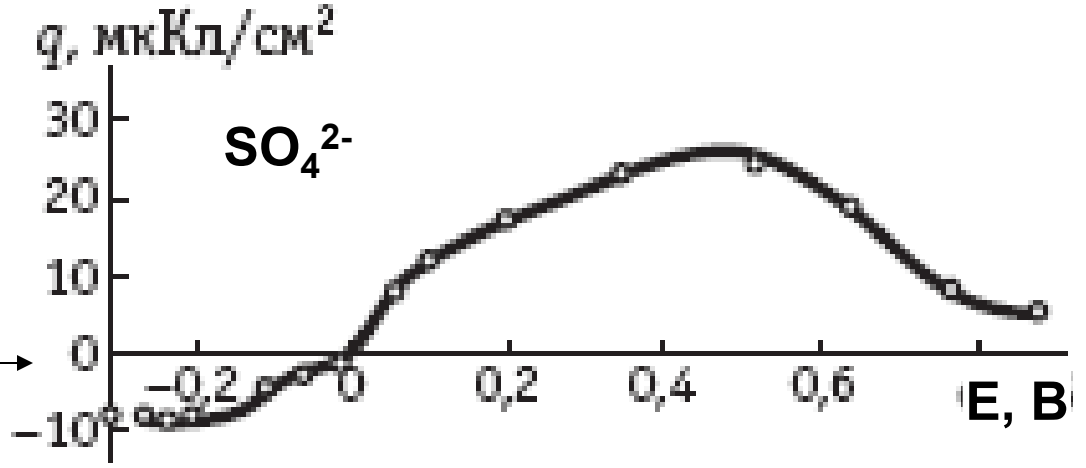


$$q = -F \sum_i (z_i \Gamma_i)$$



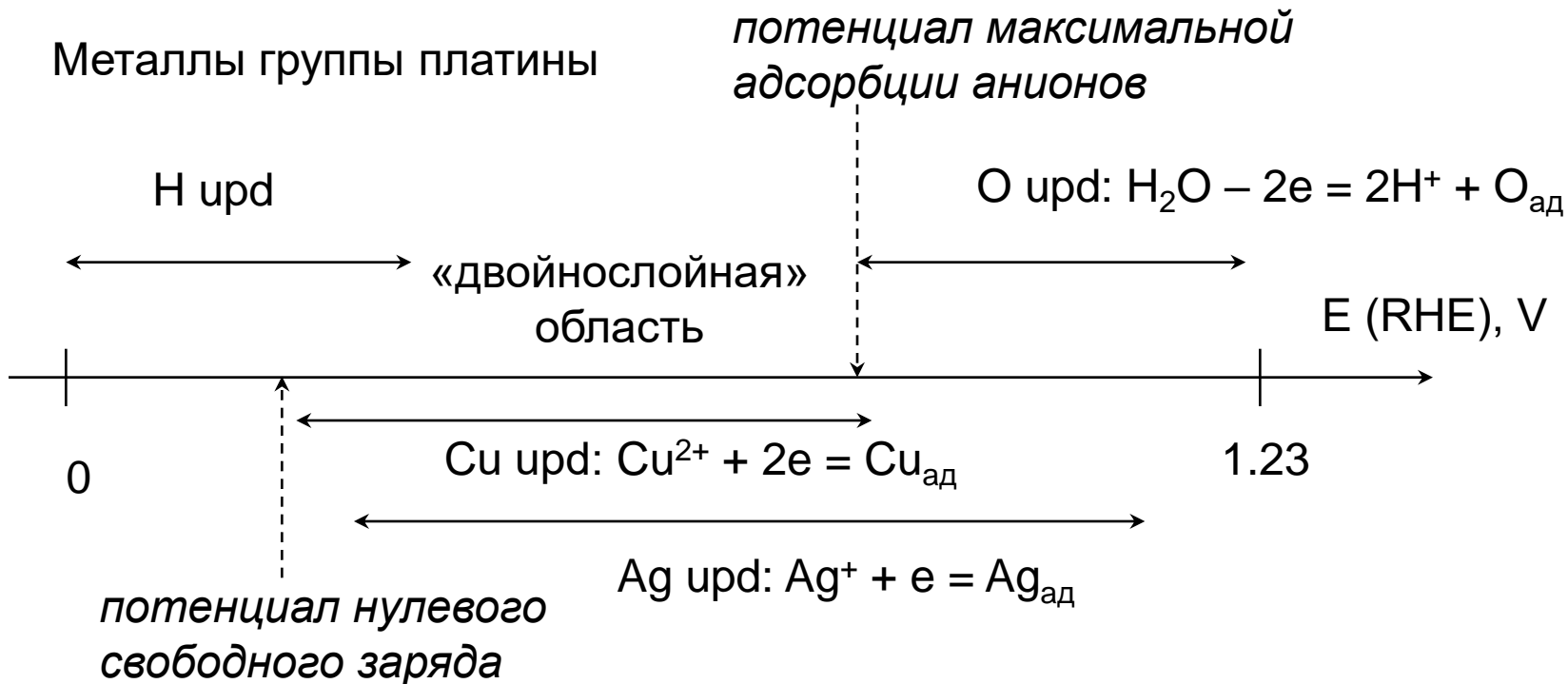
Метод радиоактивных индикаторов

Адсорбционный метод

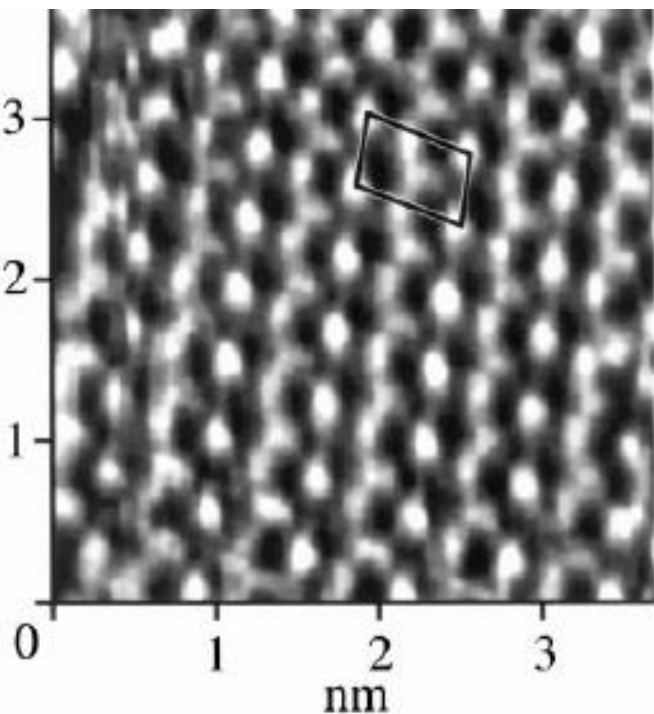


Совершенно поляризуемые электроды – соадсорбция ионов и атомов

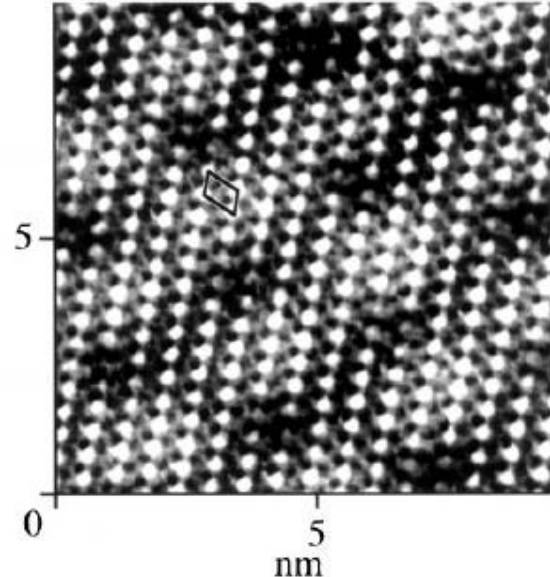
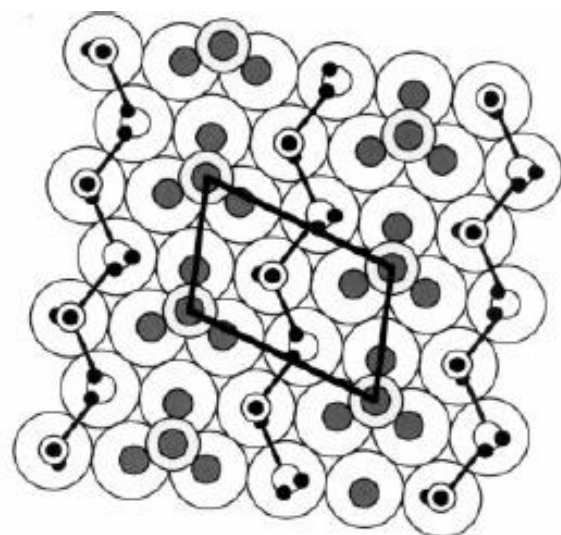
Underpotential deposition (upd) – образование адатомов при потенциалах положительнее равновесного



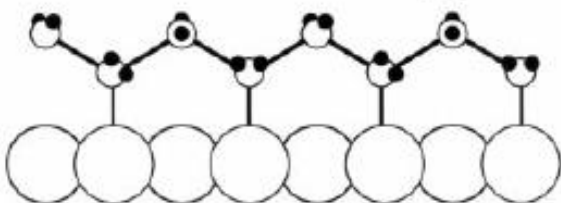
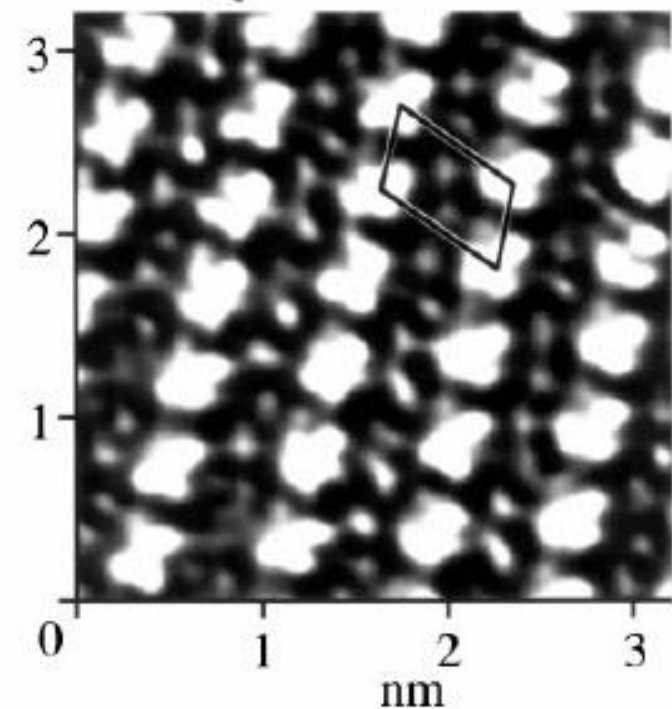
RHE – reversible hydrogen electrode
(обратимый водородный электрод в том же растворе)



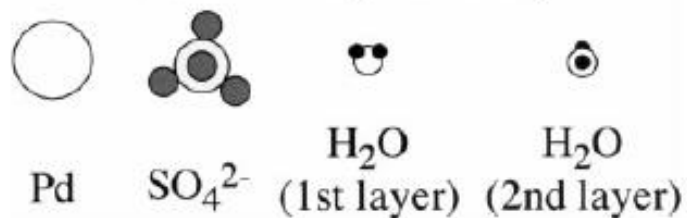
Pd(111)



Сu - полислой

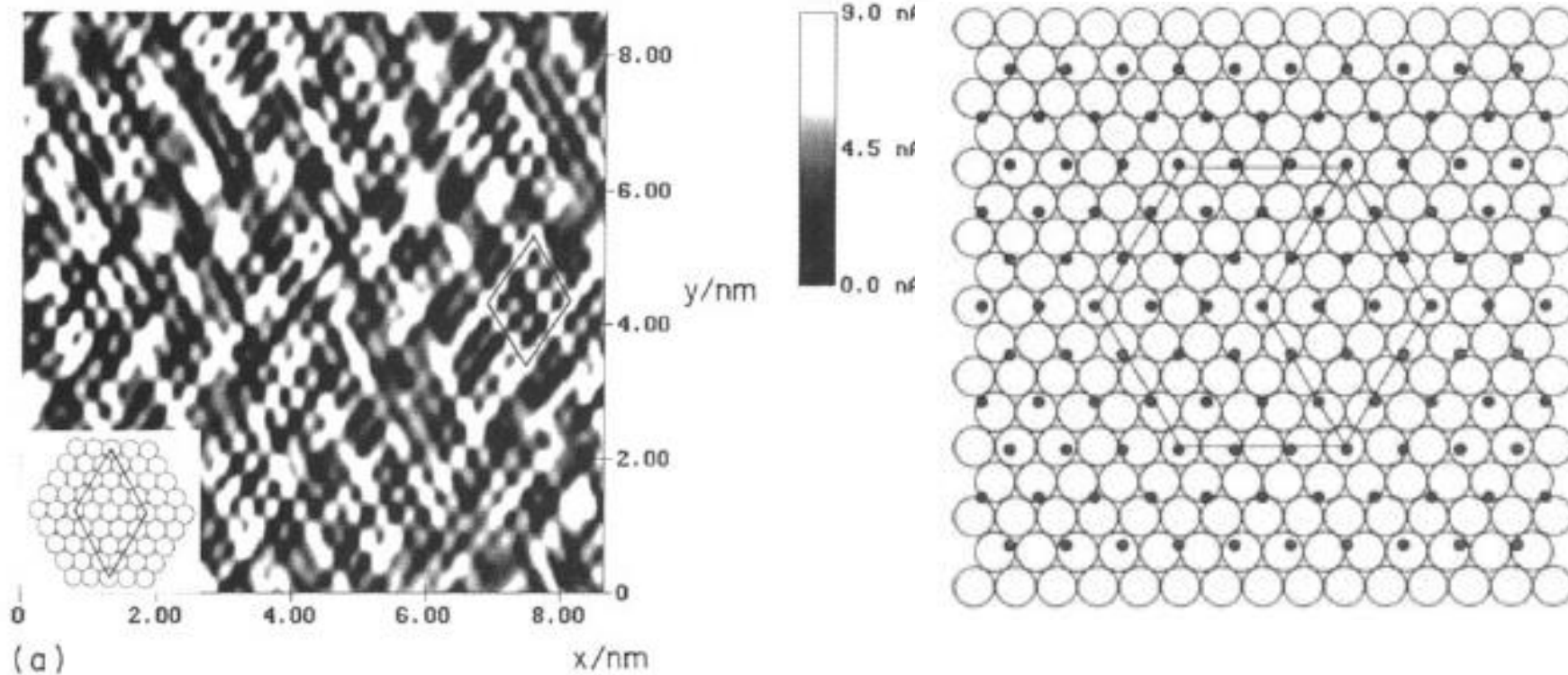


water chain (side view)



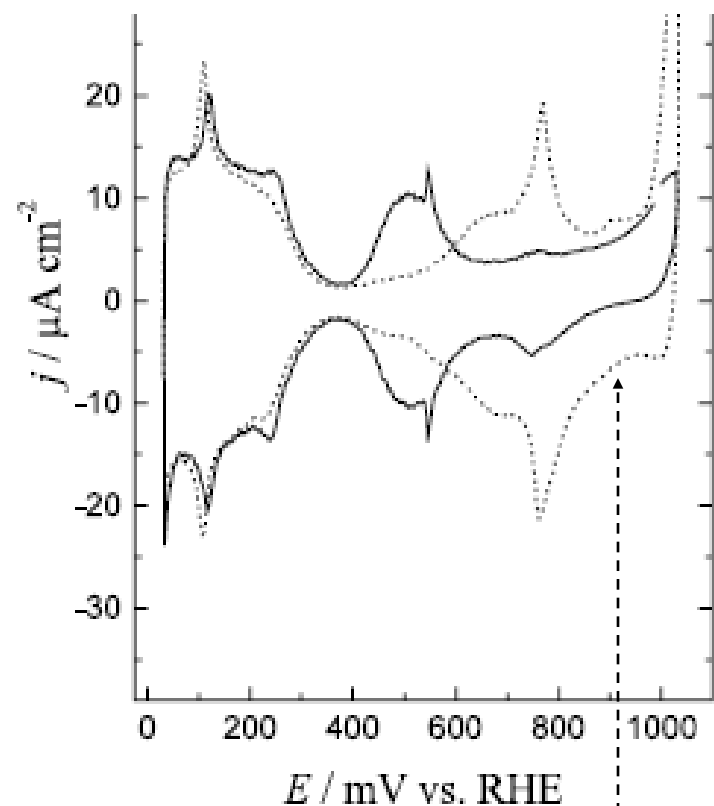
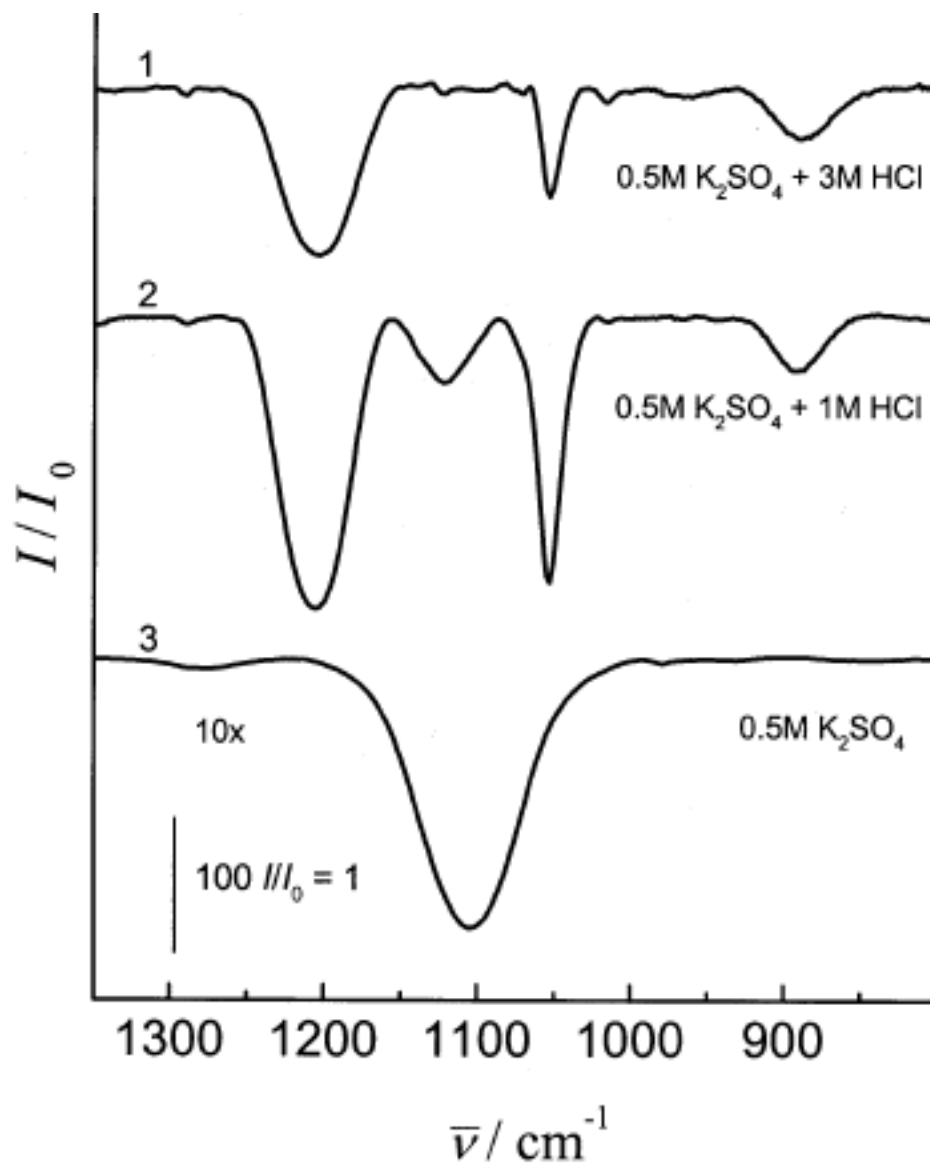
**Commensurated
adlayer**

Cu/Pd(111) - монослой



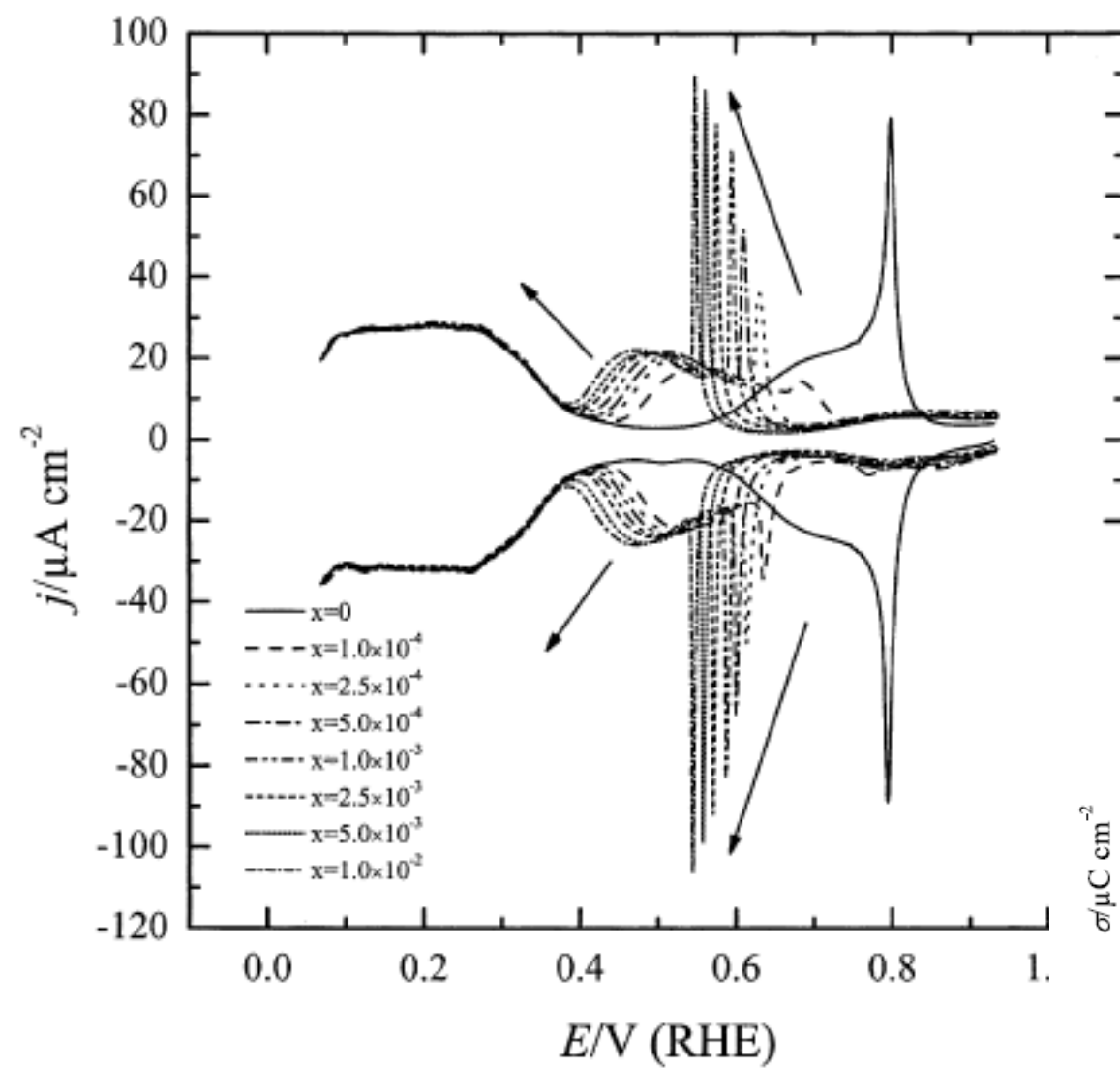
Phase ^a	Tl-Tl separation/Å		Rotation angle/deg		Tl coverage	
	STM	SXS	STM	SXS	STM	SXS
Rotated hexagonal	3.4	3.33	6	5.1	0.74	0.73
Aligned hexagonal	3.8	3.92	0	0	0.56	0.55
Low coverage hexagonal	–	3.92	0	1.5	–	0.5

Сульфат/бисульфат на платине («избыточное» протонирование на поверхности)

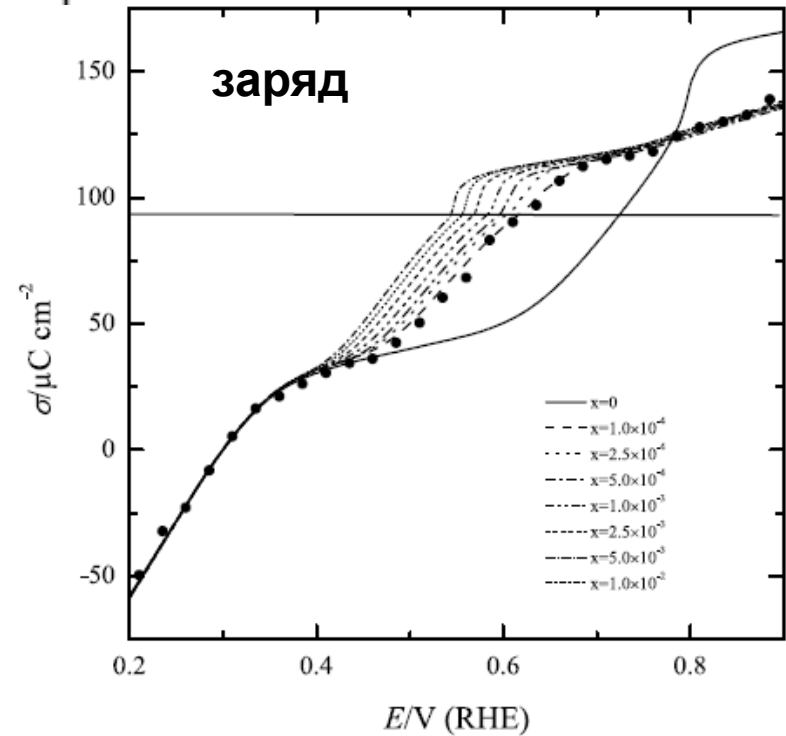


Без сульфата

Обратно –
- к термодинамике

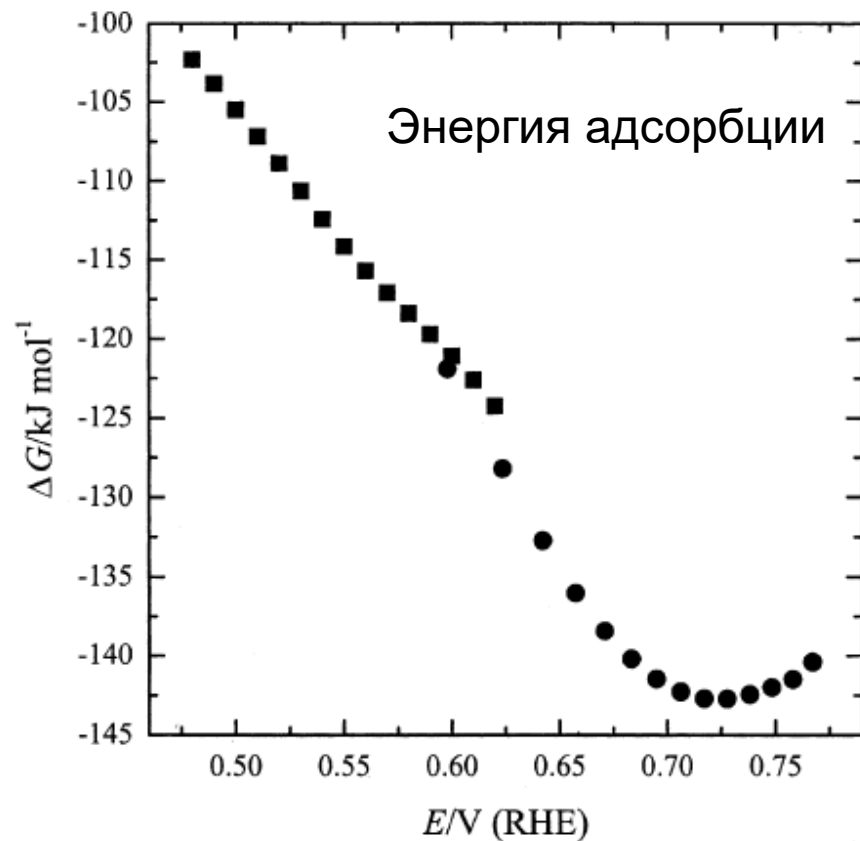
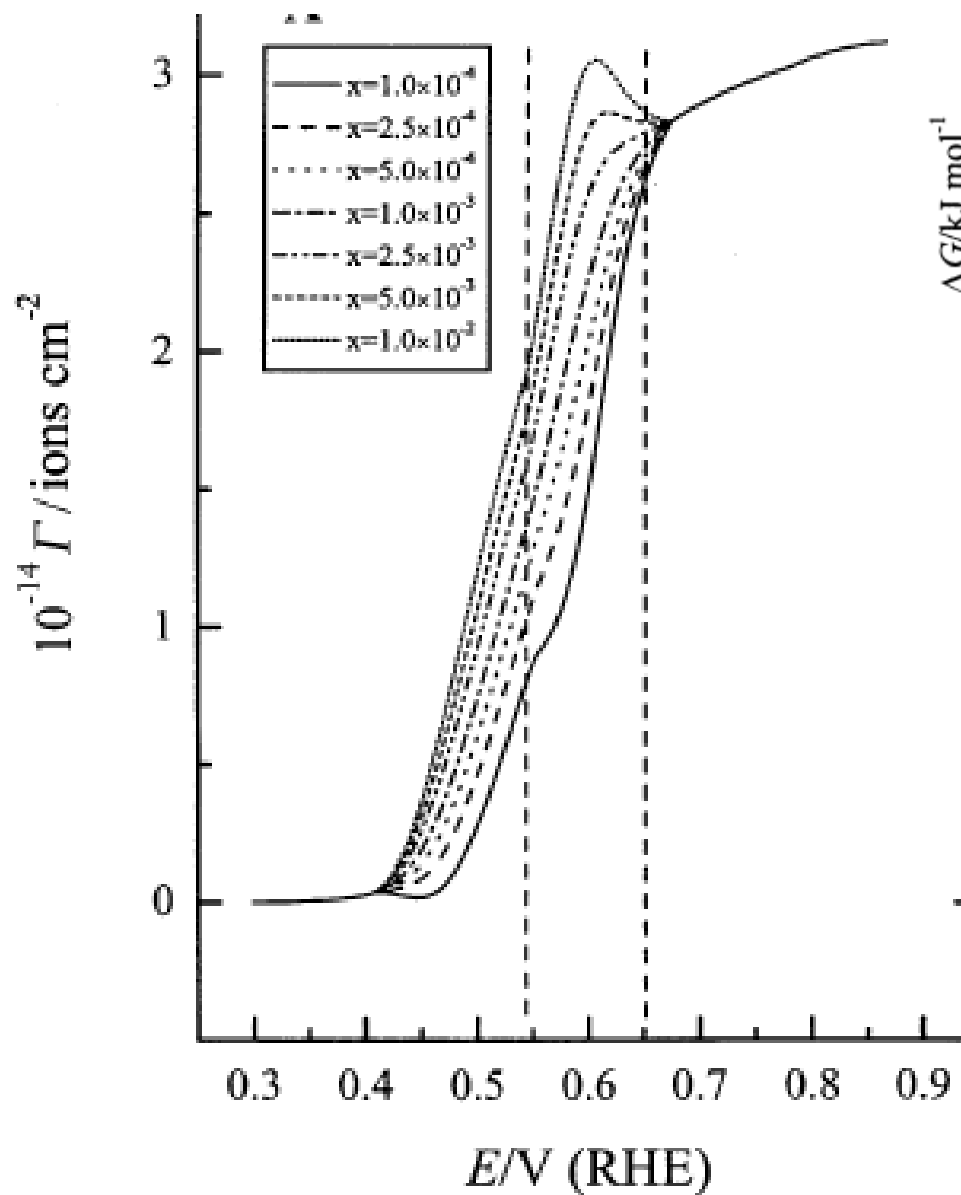


$$-d\sigma = q dE + \Gamma RT \ln c_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$



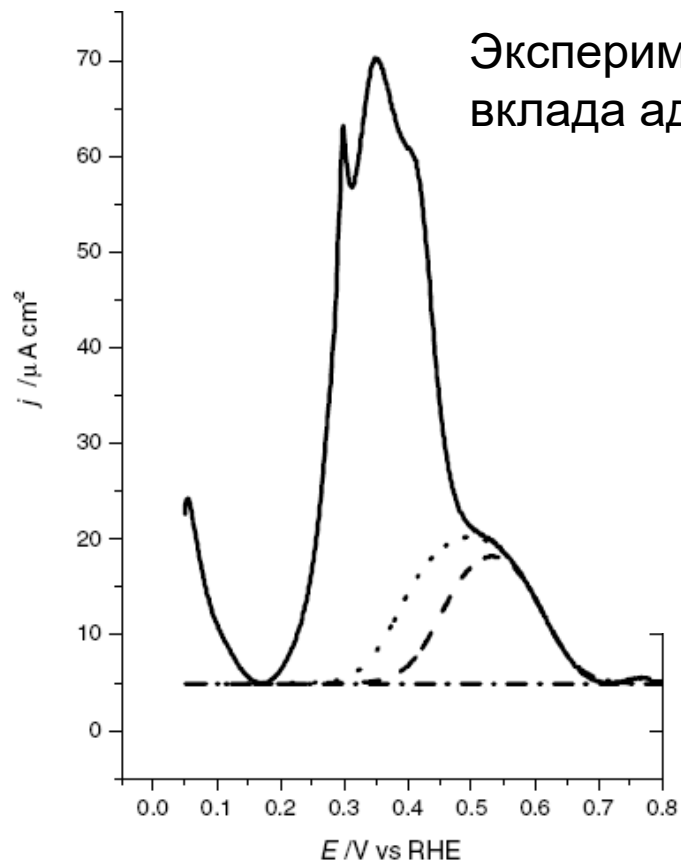
заряд

Обратно - к изотермам



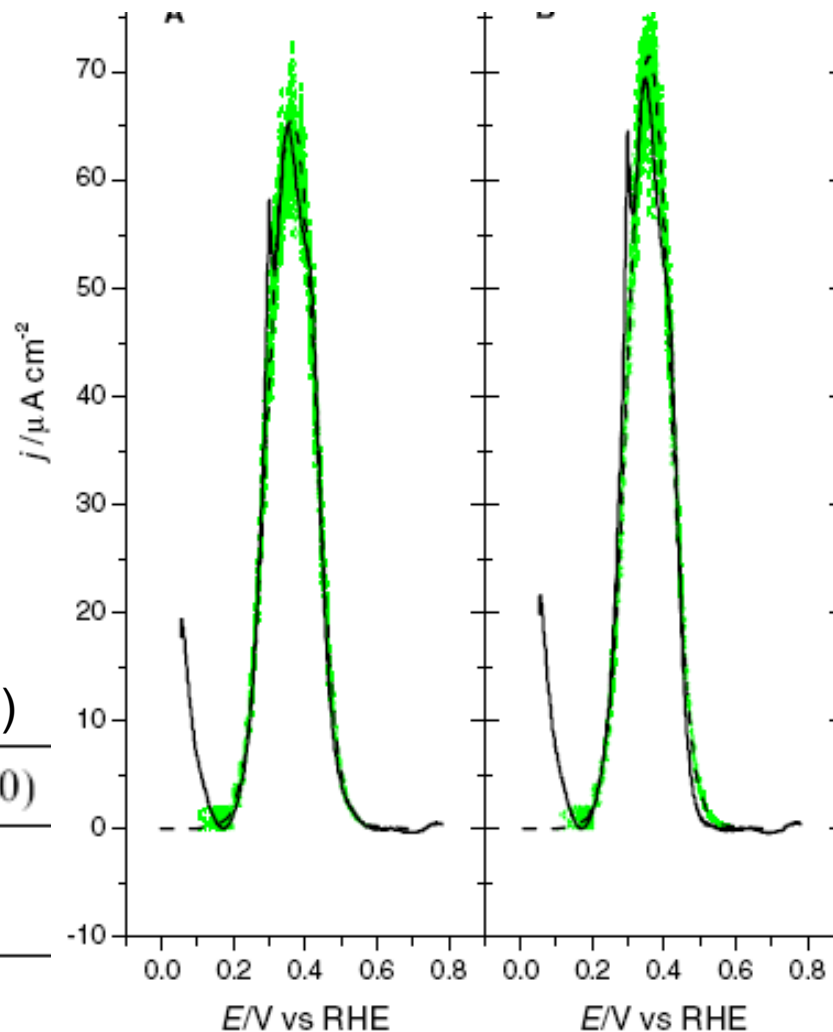
Сравнительно короткий
путь к сравнению с
моделированием

Эксперимент: вольтамперограмма Pt(100), выделение вклада адсорбции водорода с переносом заряда.



Моделирование (изотерма Фрумкина)

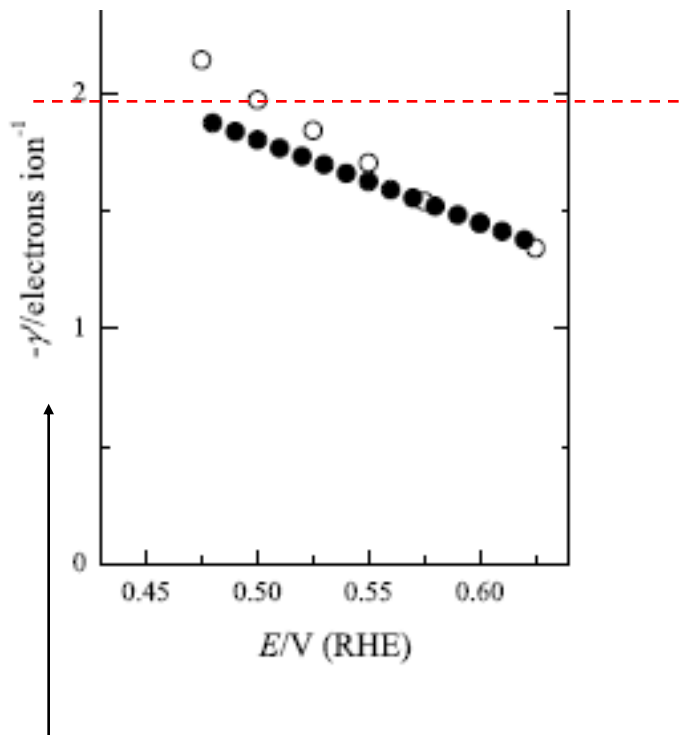
	ε_{HH}	$\varepsilon_{\text{adsH}} (E_{\text{ref}} = 0)$
Method 1	0.014 eV	-0.45 eV
Method 2	0.011 eV	-0.44 eV



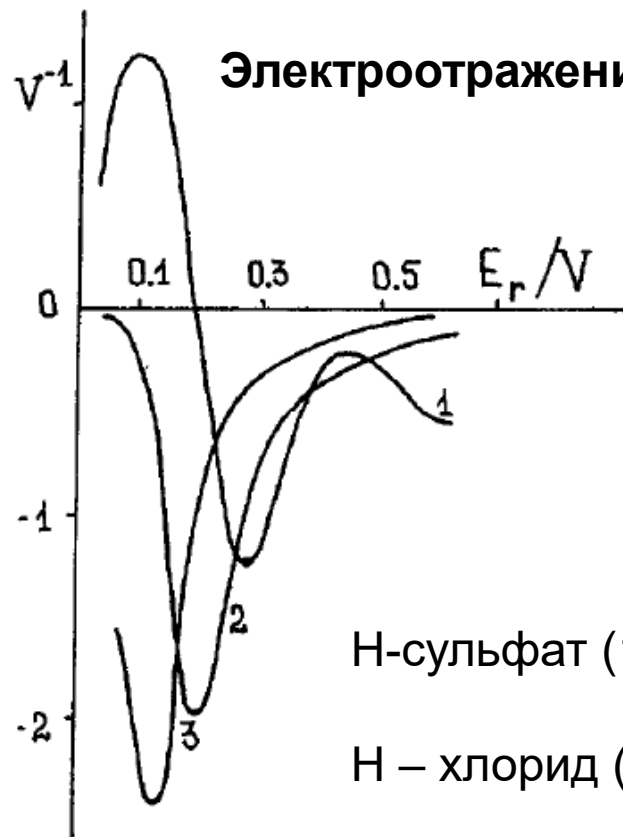
Перенос заряда с адсорбата – количественно?

$$10^3 \frac{dI_s^R}{I_s^R dE} / V^{-1}$$

Электроотражение



Заряд на адатомах

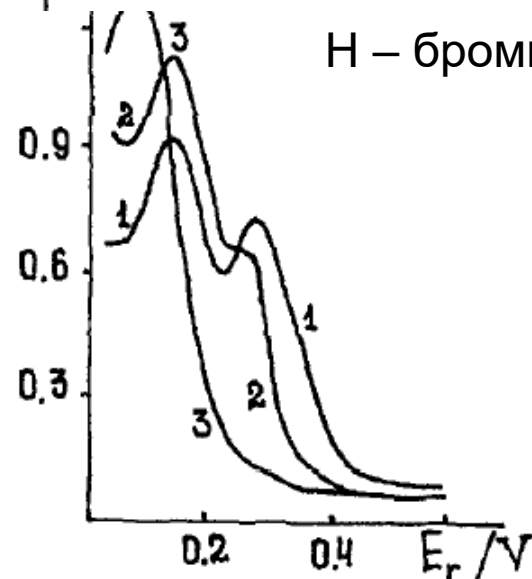
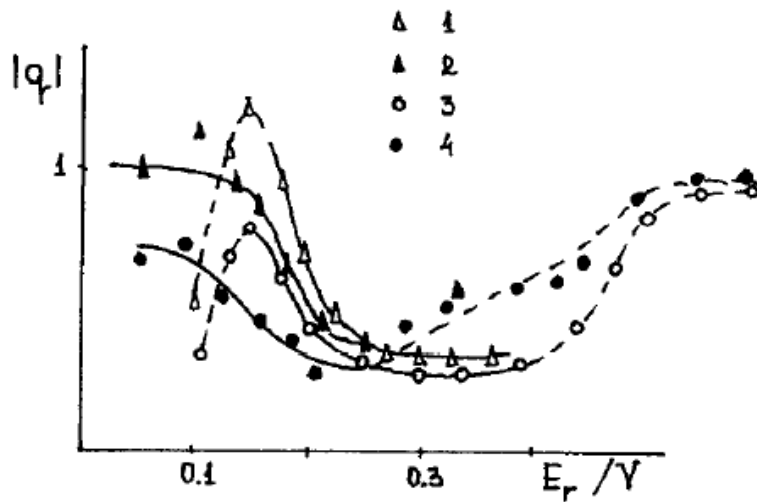


H-сульфат (1)

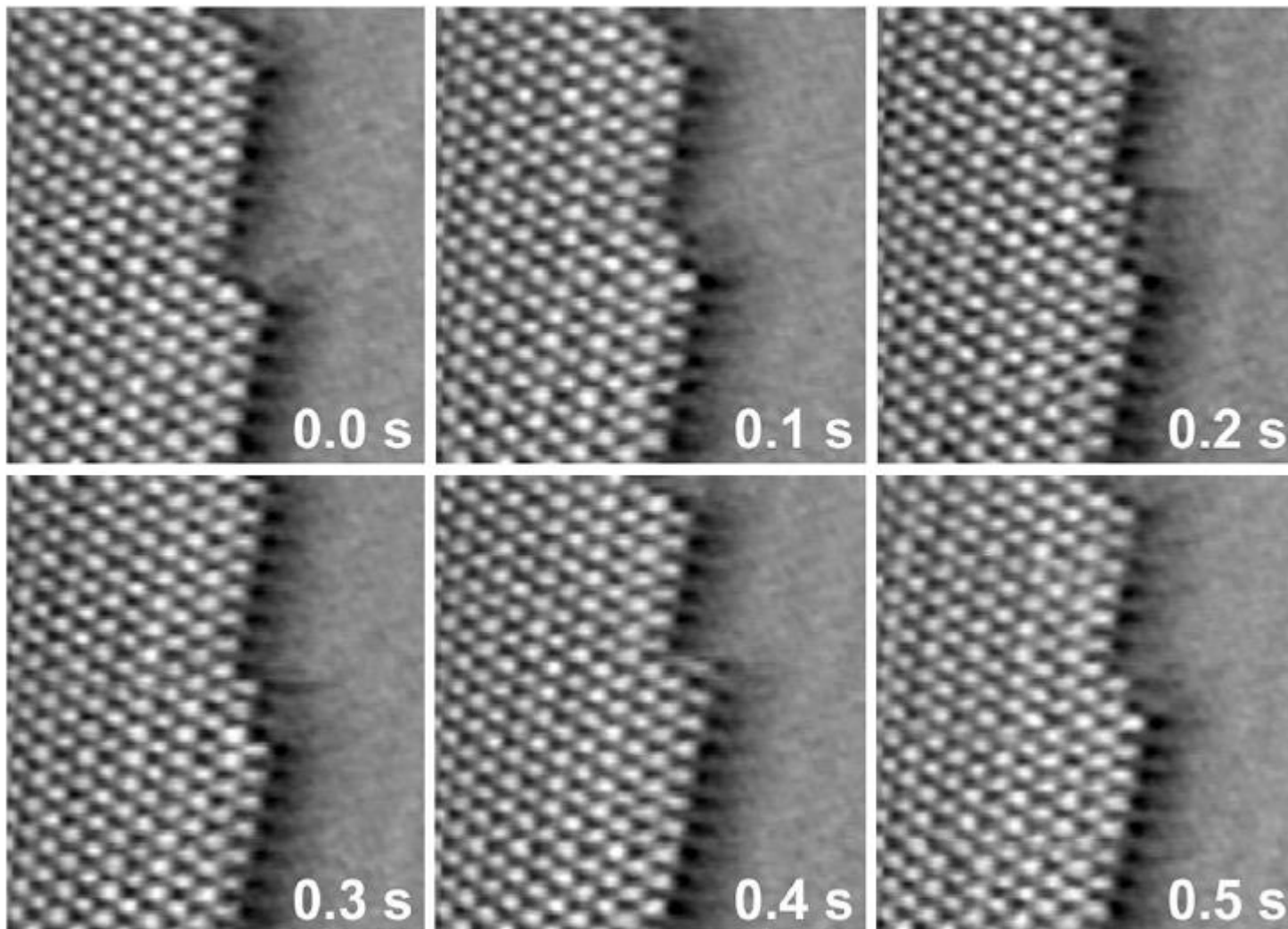
H – хлорид (2)

H – бромид (3)

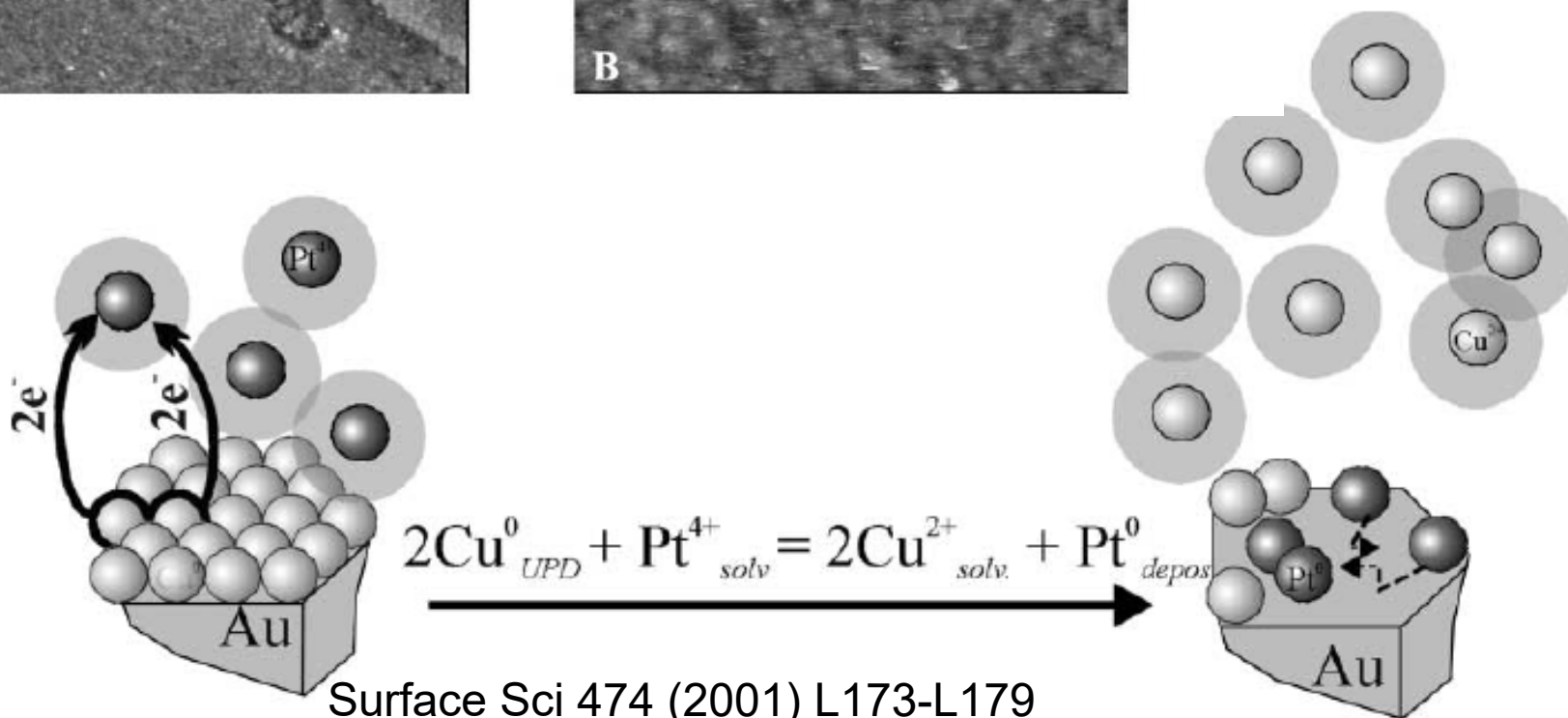
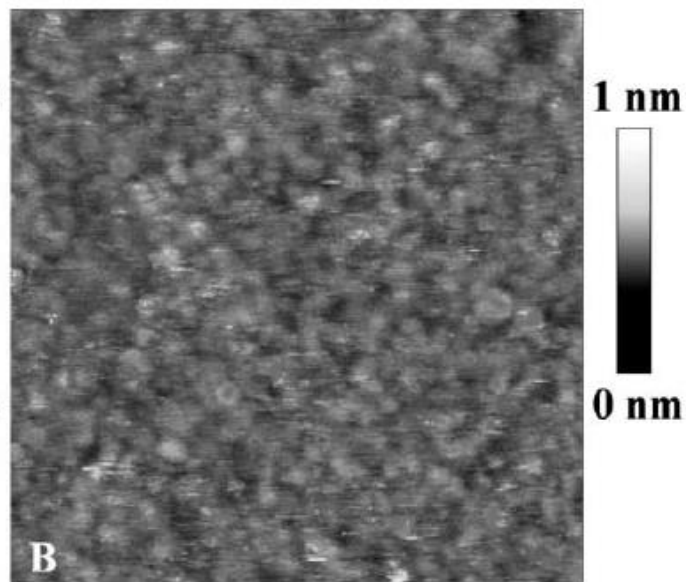
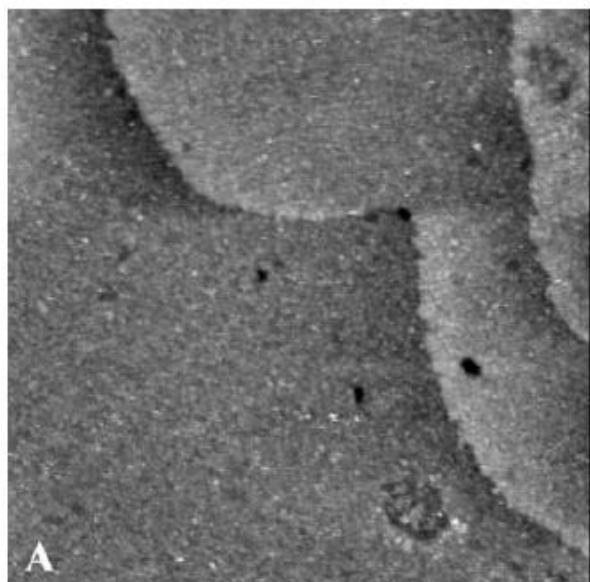
«Валентность электросорбции»



Рост слоя адатомов Вi на Au(100) – видео-СТМ



“Galvanic replacement”



“Galvanic replacement” без электрохимического контроля

Control over the composition by increasing the molar ratio between AuCl_4^- and Ag seeds

