

ПОВЕРХНОСТЬ

Шероховатость и фактор шероховатости

Зондовые методы визуализации поверхности

Монокристаллические поверхности

Терминирование поверхностей соединений

Поверхности высокодисперсных материалов

Определение истинной поверхности

Методы характеристики состава поверхности

Гетерогенный катализ

Электрохимия

Адсорбция

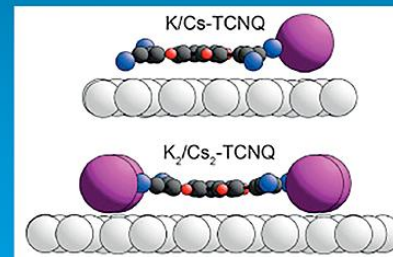


VOLUME 701 NOVEMBER 2020

ISSN 0039-6028

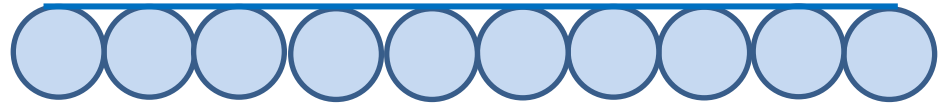
Surface Science

A JOURNAL DEVOTED TO THE
PHYSICS AND CHEMISTRY OF INTERFACES
M. MAVRIKAKIS EDITOR-IN-CHIEF



EDITORS
H. BLUHM
K. FUKUI
H.-P. STEINRÜCK

Атомарно-гладкая поверхность



Жидкости, в том числе жидкие металлы



механическая
нестабильность

Слоистые соединения и материалы
(на них можно напылять эпитаксиальные
пленки ряда других материалов)



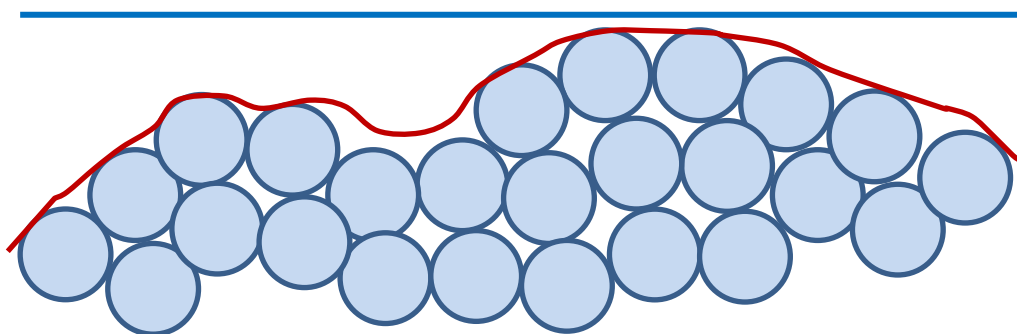
ступени - несовершенства
сколов

Грани монокристаллов



несовершенства ориента-
ции, среза, полировки

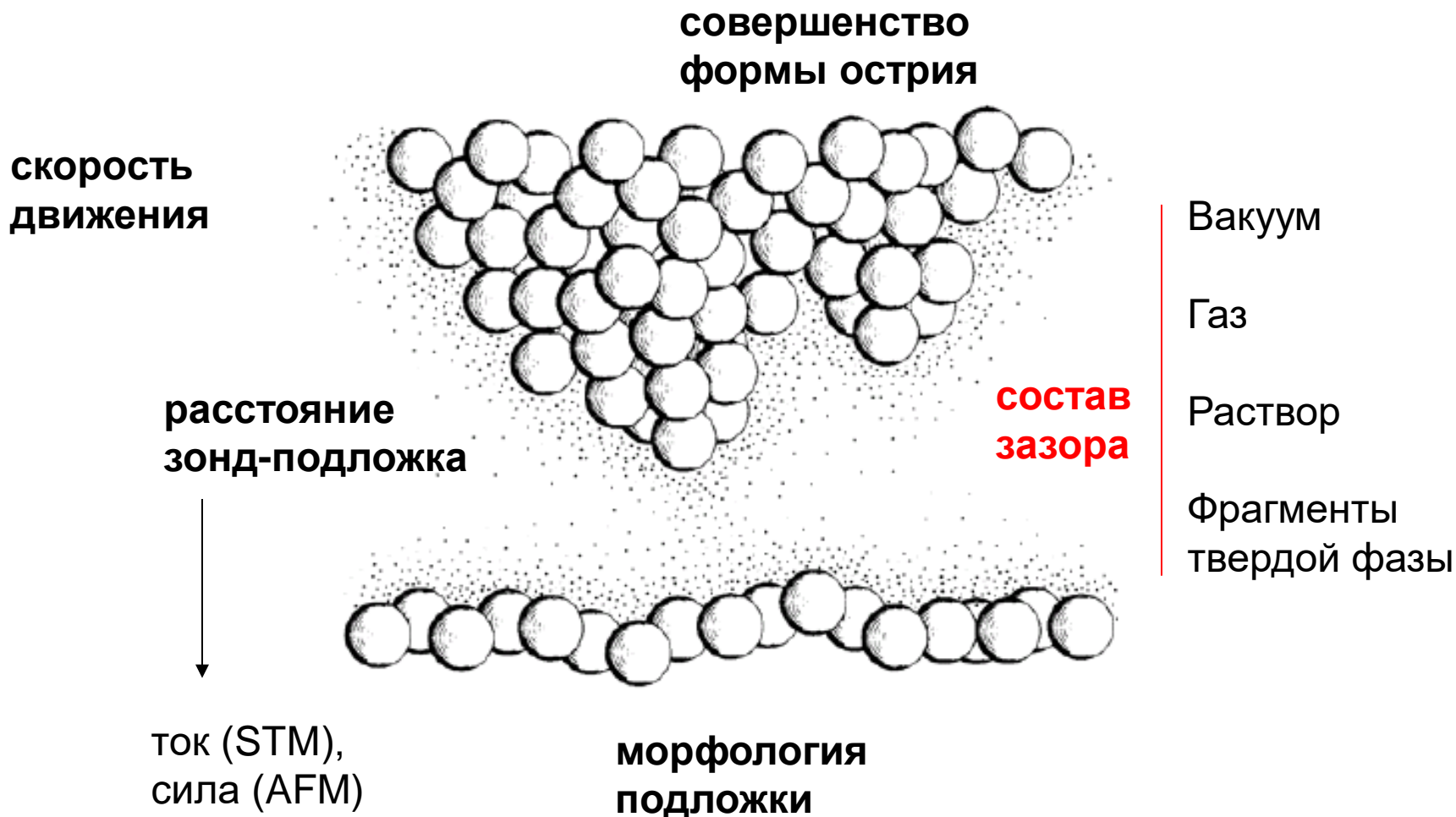
Шероховатая поверхность



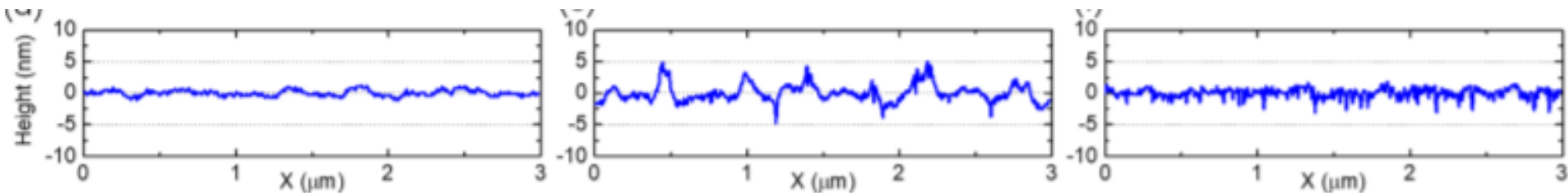
$$\text{Roughness factor} = S_{\text{real}}/S_{\text{geo}}$$

Важна разрешающая способность
метода визуализации

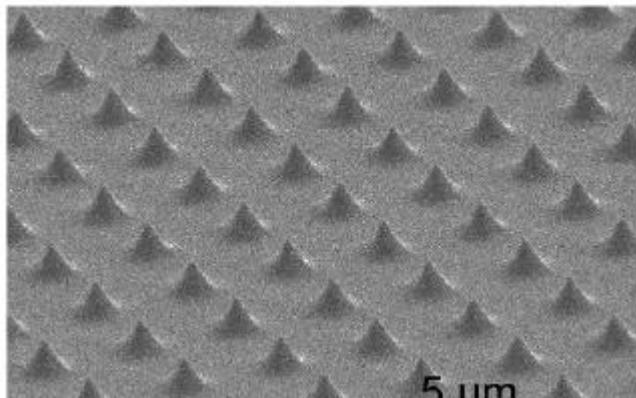
Зондовая микроскопия – инструмент неразрушающего изучения поверхности, возможно атомарное и даже субатомарное разрешение



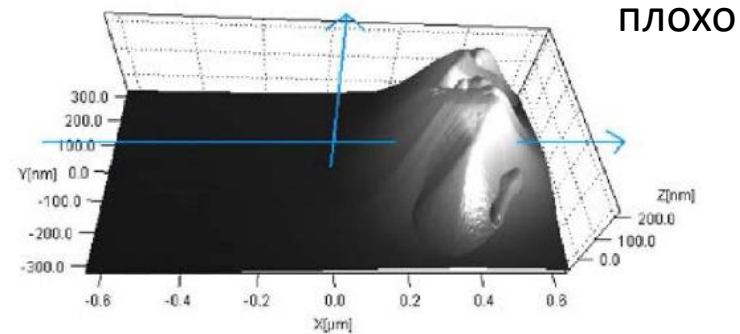
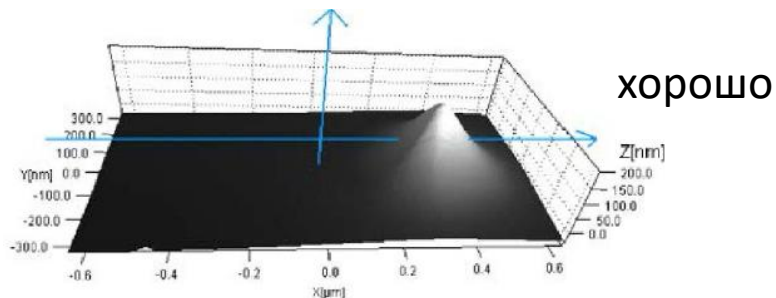
Поперечные (вдоль нормали к поверхности) сечения – cross-sections

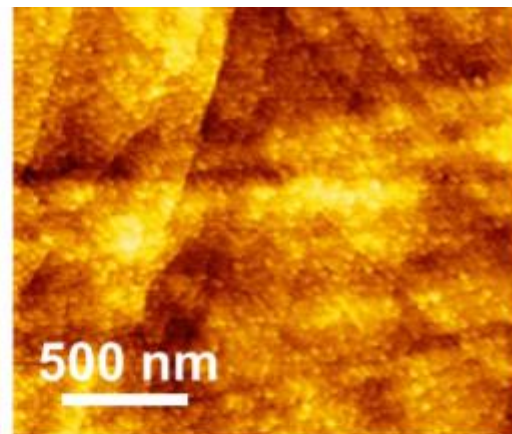
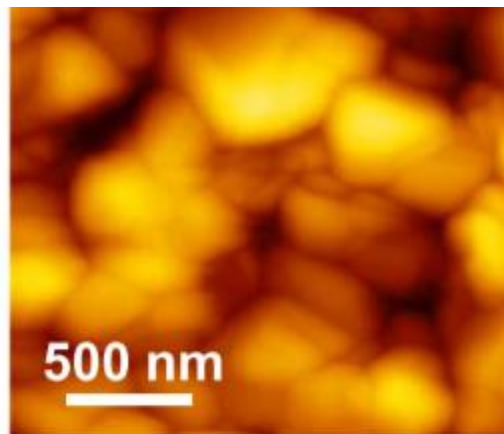


Для шероховатости сложной формы результат зависит от геометрии острия зонда.

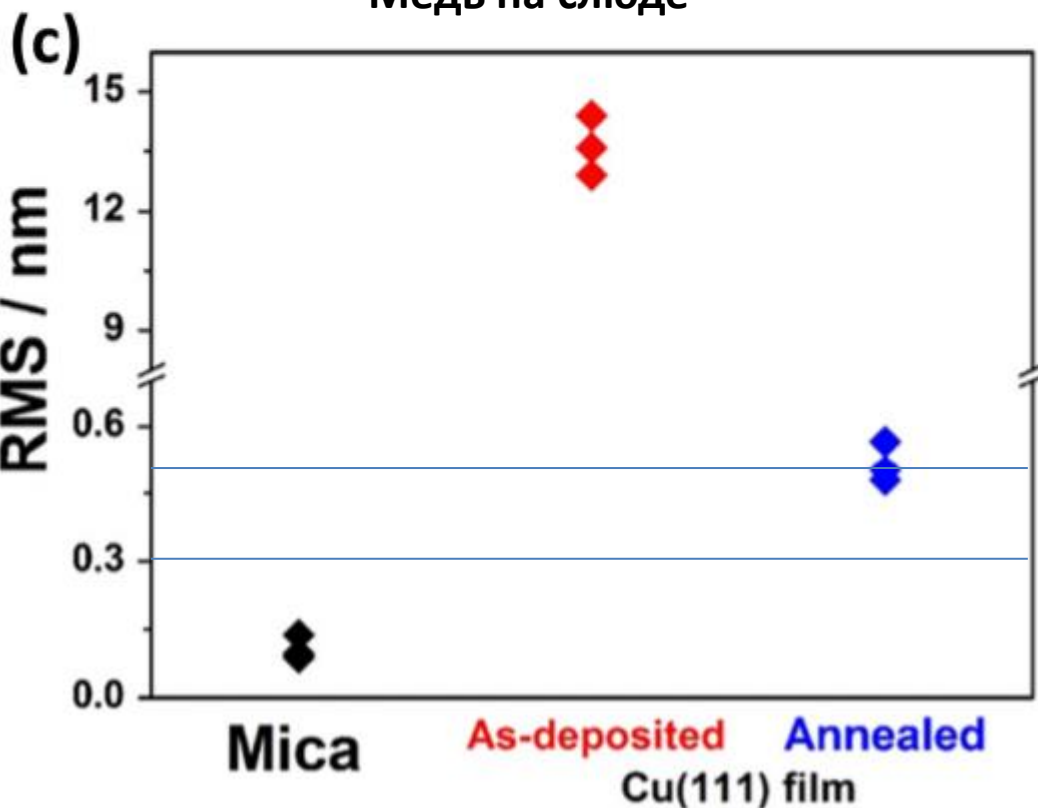
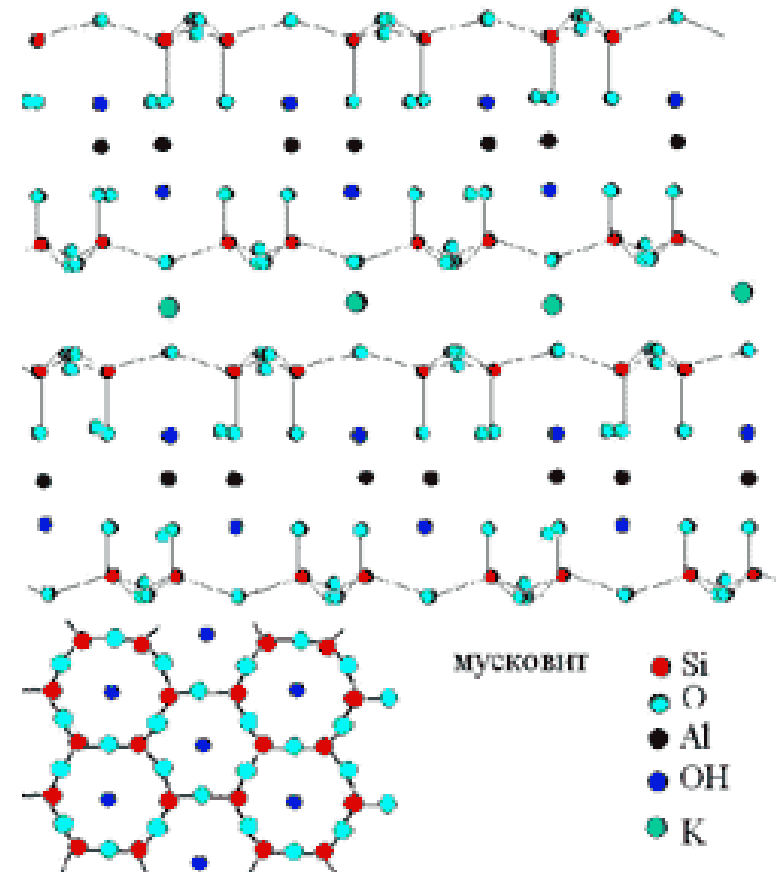


Тест-объект
(SEM)



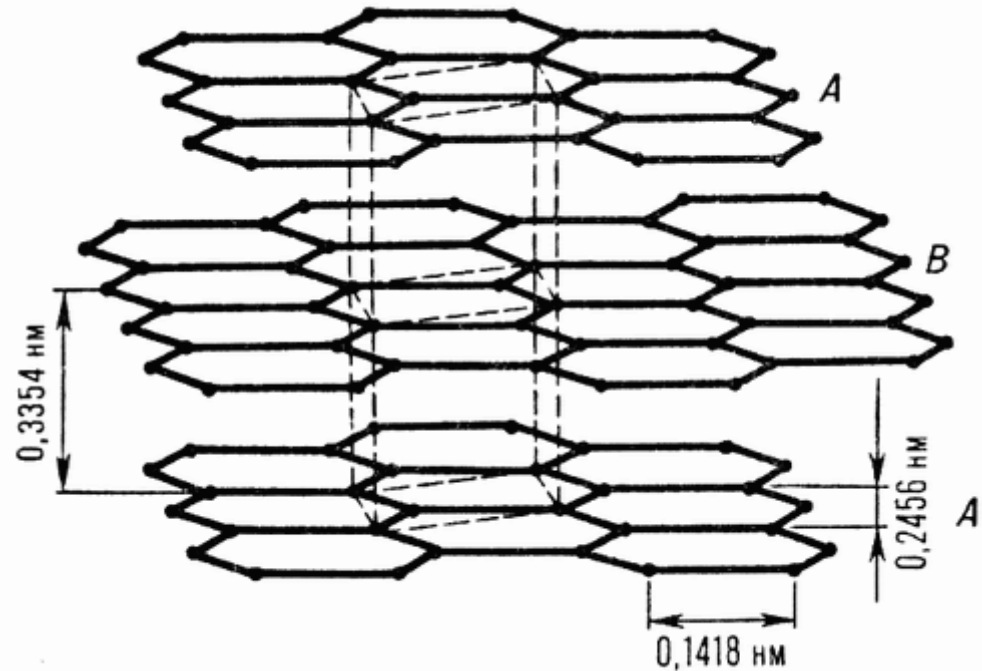
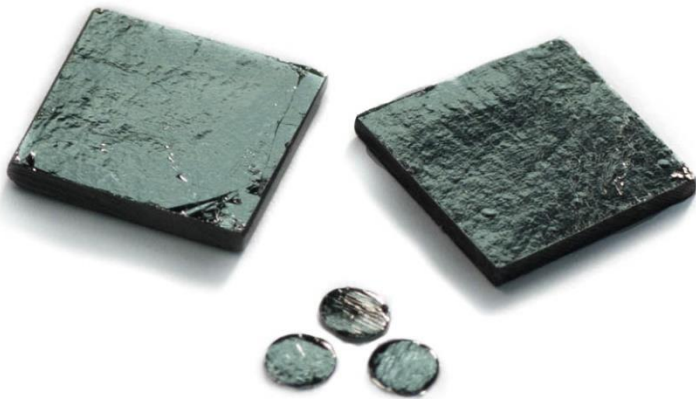
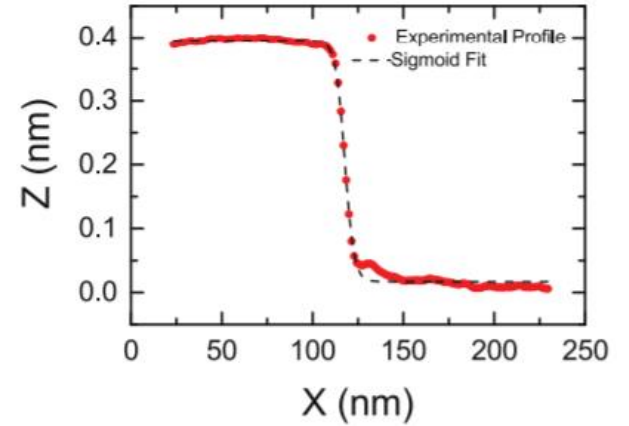
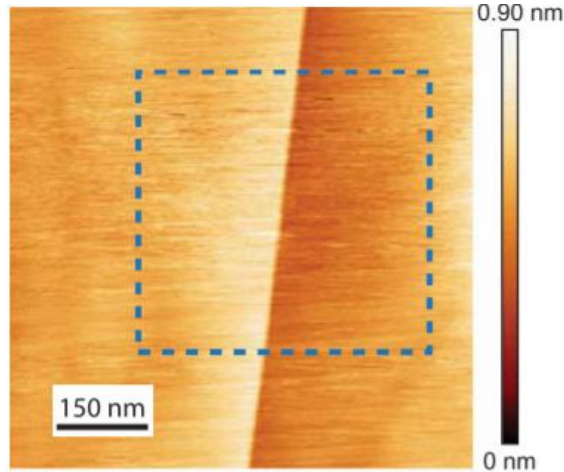
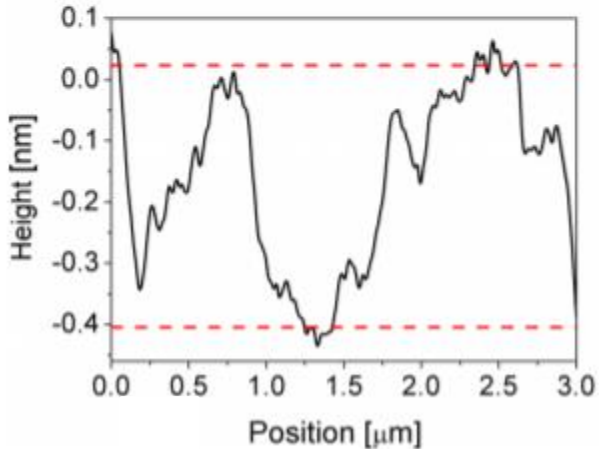
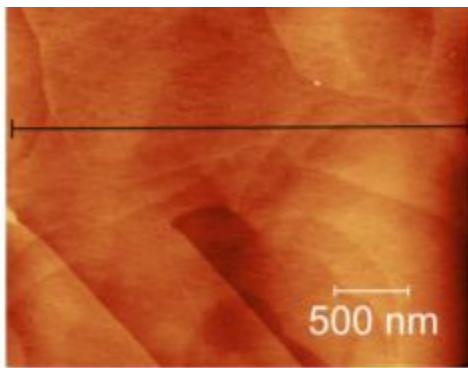


Медь на слюде

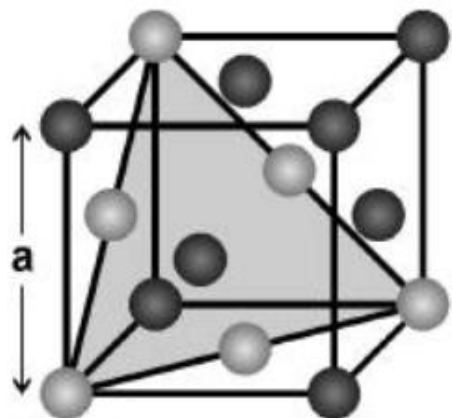


Среднеквадратичная шероховатость: RMS

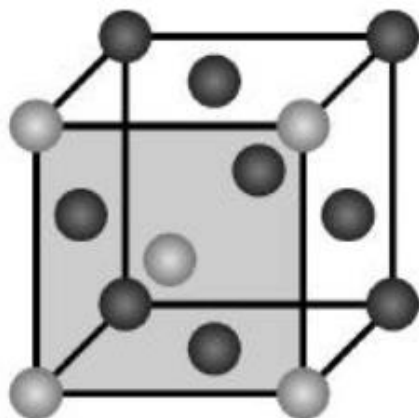
Высокоориентированный пирографит (highly oriented pyrolytic graphite, HOPG)



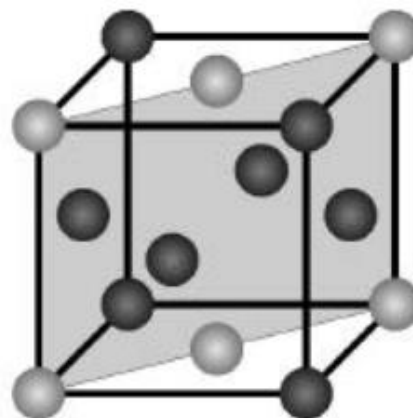
**Монокристаллические
поверхности**



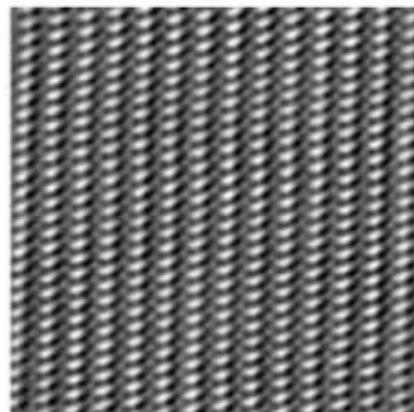
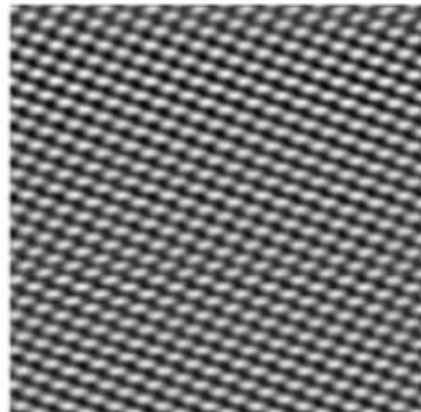
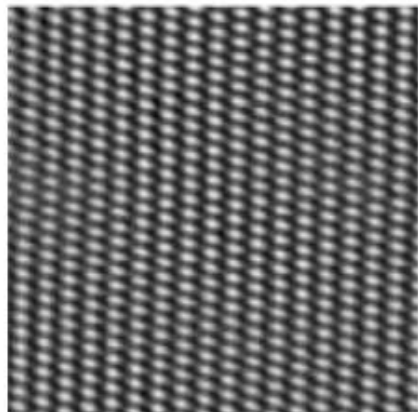
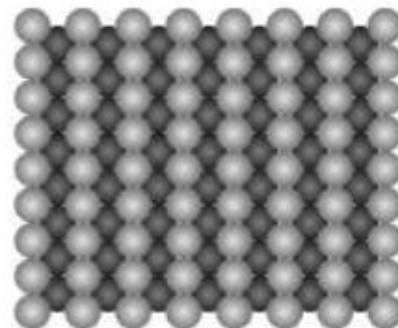
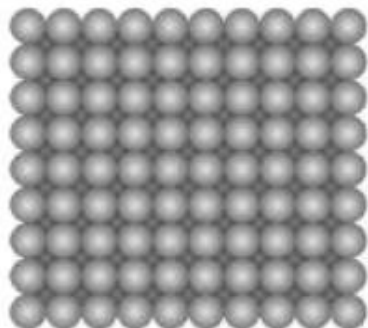
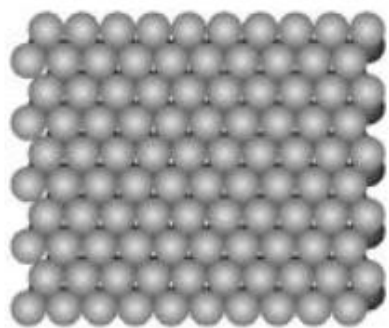
(111)



(100)



(110)



**Изображения,
полученные в
сканирующем
туннельном
микроскопе**

Грани отличаются не только геометрией, но и электронными свойствами. Примеры:

Серебро, низкоиндексные	Ag(111)	Ag(100)	Ag(110)
work function / eV	4.74	4.64	4.52

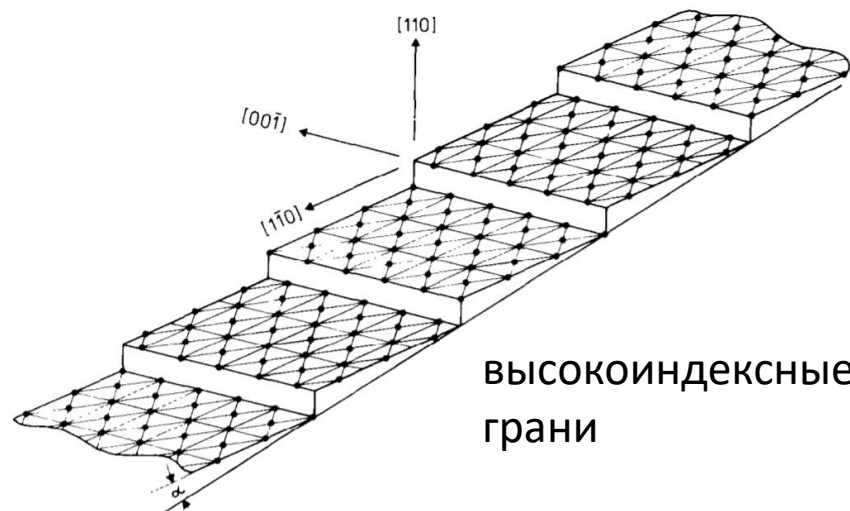
Вольфрам

(a) Variation with step density

Surface	ϕ^* (eV)
W(110)	5.75 ± 0.02
W(S)-[20(110) × (1 $\bar{1}$ 0)]	5.56 ± 0.02
W(S)-[12(110) × (1 $\bar{1}$ 0)]	5.30 ± 0.02
W(S)- [7(110) × (1 $\bar{1}$ 0)]	5.13 ± 0.02

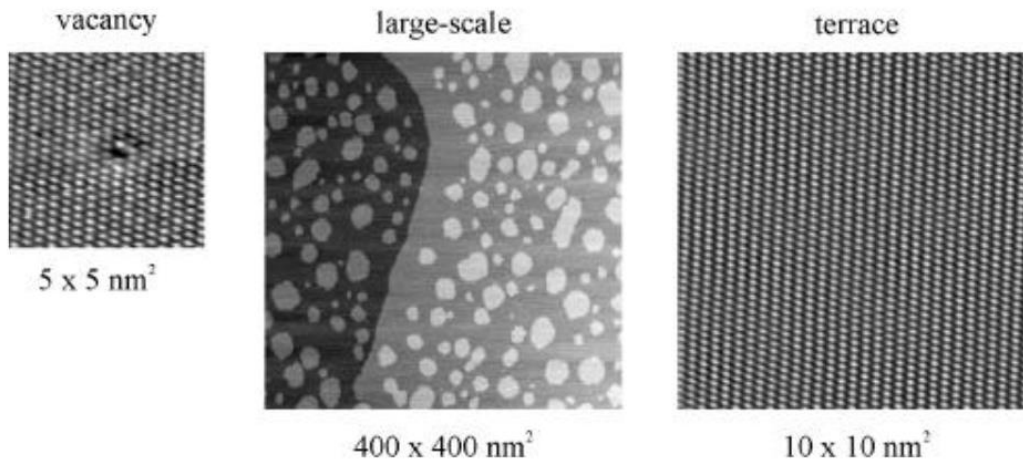
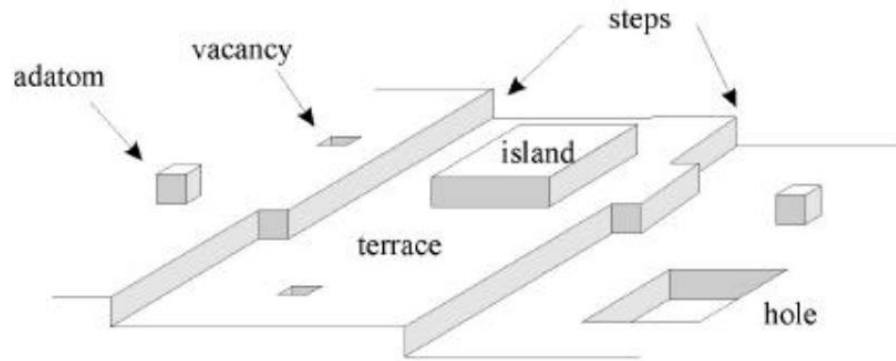
(b) Variation with step orientation

Surface	ϕ^* (eV)
W(S)-[10(110) × (101)]	5.54 ± 0.02
W(S)-[16(110) × (112)]	5.44 ± 0.03
W(S)-[12(110) × (1 $\bar{1}$ 0)]	5.30 ± 0.02



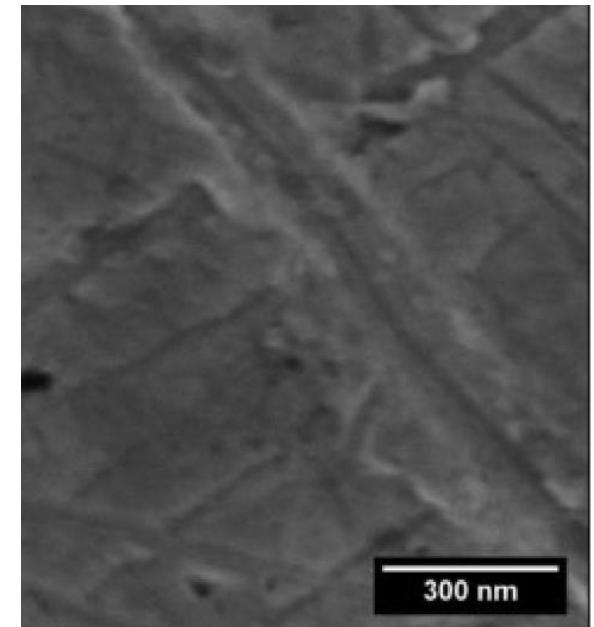
Все грани монокристаллов легко реконструируются – не только в смысле межатомных расстояний, но и в смысле упорядочения атомов на поверхности.

Несовершенства монокристаллической поверхности



Хорошо охарактеризованные поверхности (**well-defined, well-characterized**) – те, строение которых строго определено на атомарном уровне.

Поликристаллические поверхности –
- плохо охарактеризованные объекты



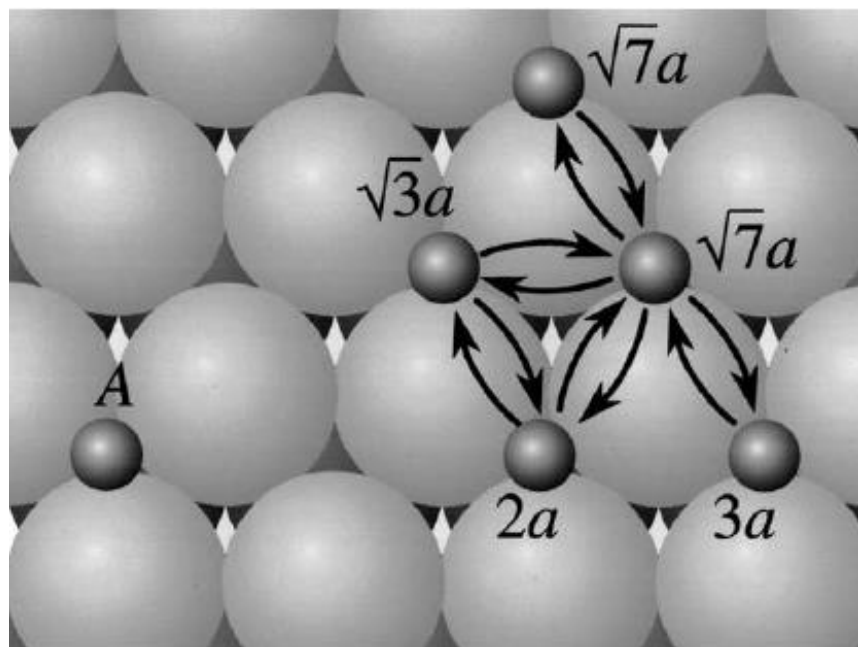
Межзеренные границы – разупорядоченные области, могут быть обогащены примесями



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 ...”

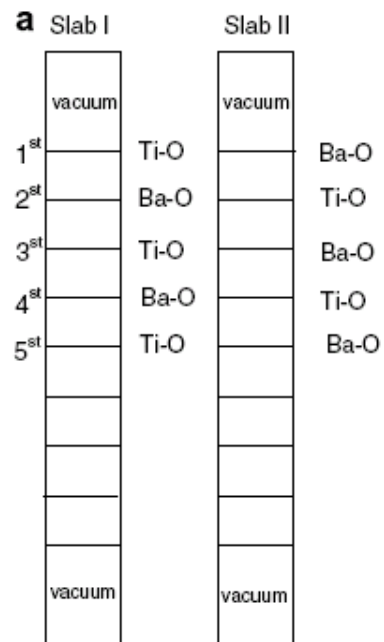
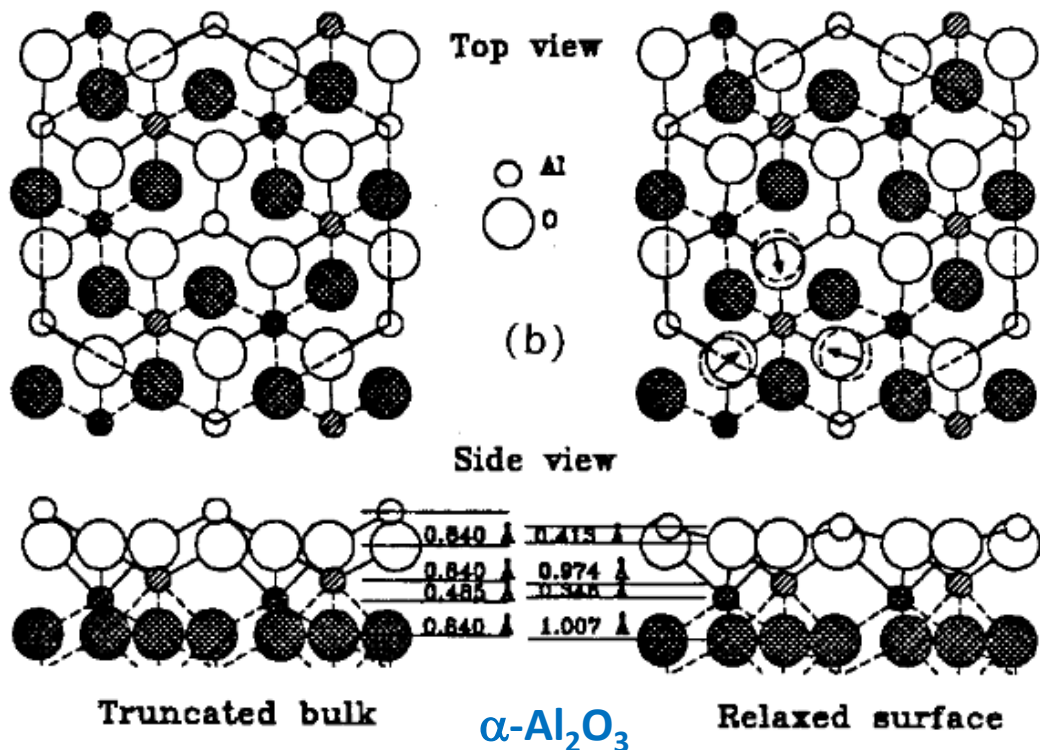
I. Langmuir, *Trans. Faraday Soc.* 17 (1922), 607

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

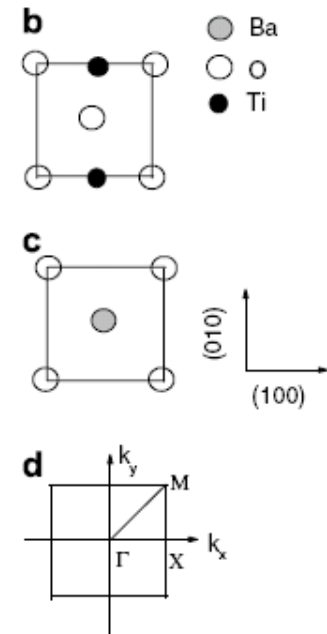
d/a_0	$\sqrt{3}$	2	$\sqrt{7}$	3	∞
τ	14	220	66	43	60

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

Терминирование двух- и многокомпонентных монокристаллов



BaTiO₃

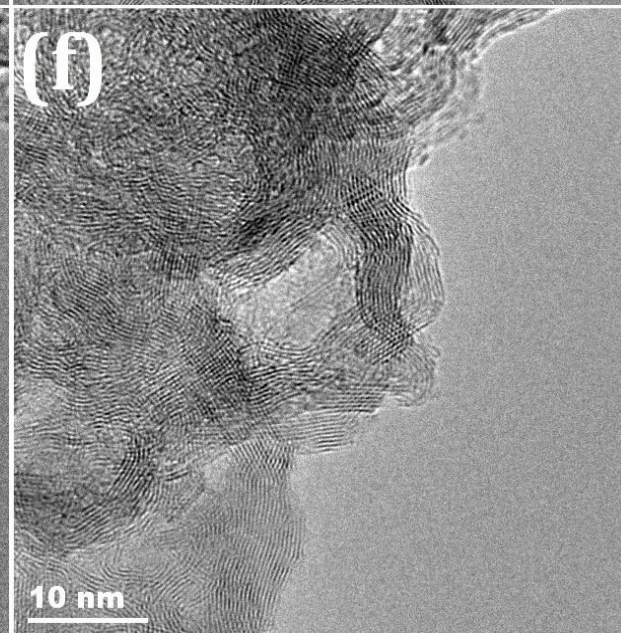
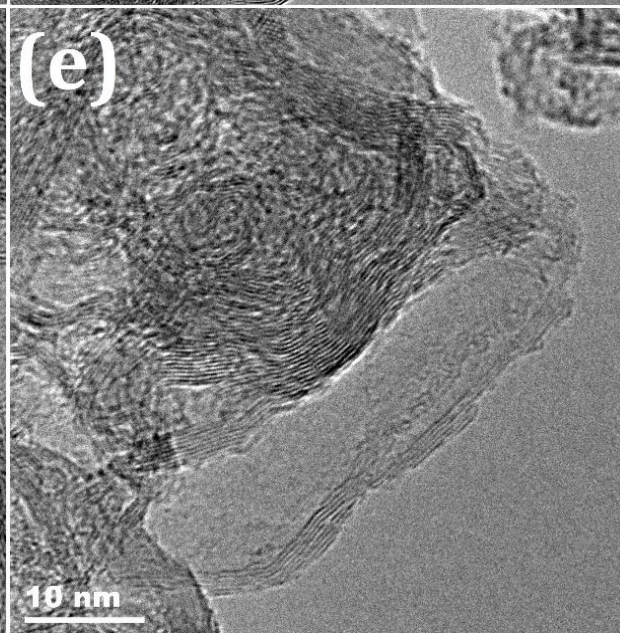
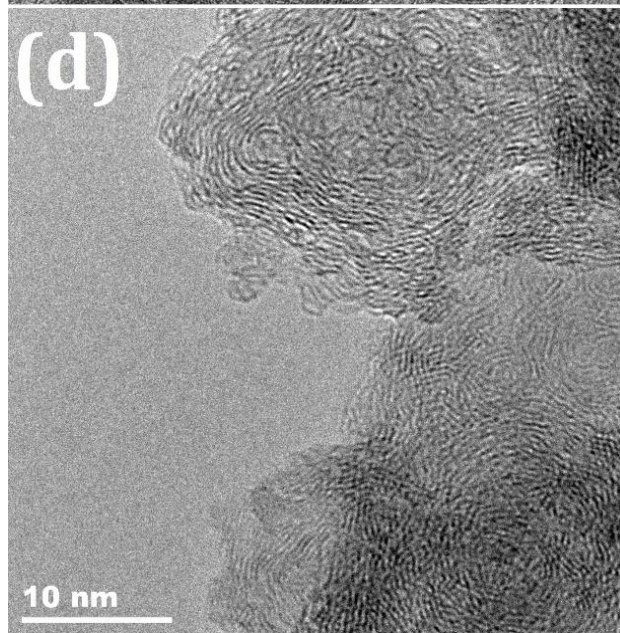
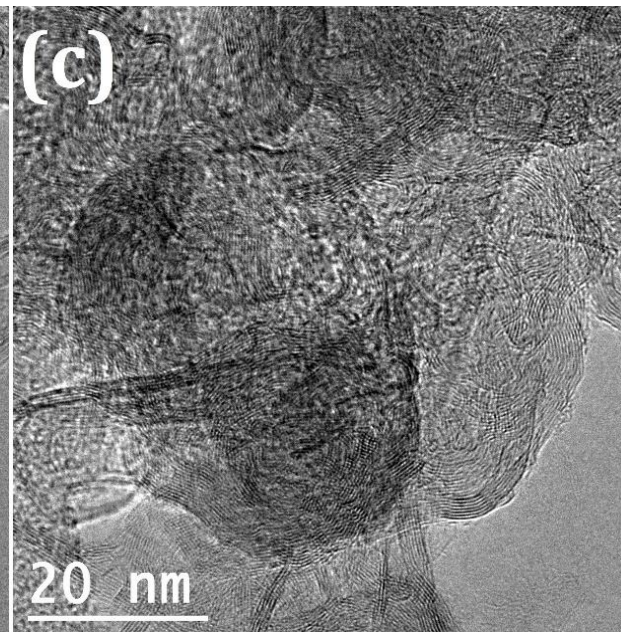
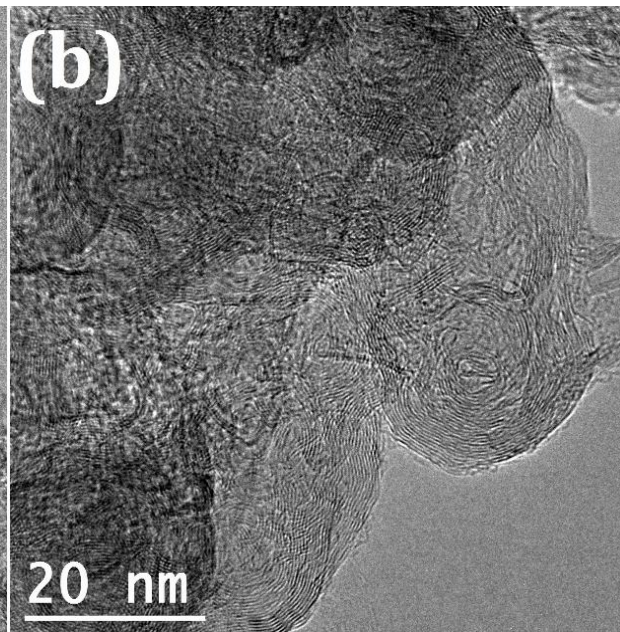
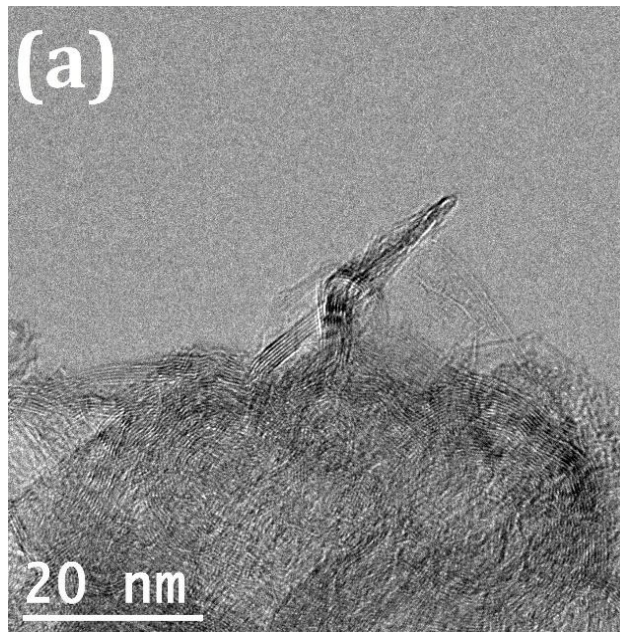


Equilibrium atomic displacements (relative to ideal positions) for the BaO- and TiO₂-terminated surface, when no symmetry breaking distortions are allowed, given as a fraction of the experimental cubic lattice constant a_c

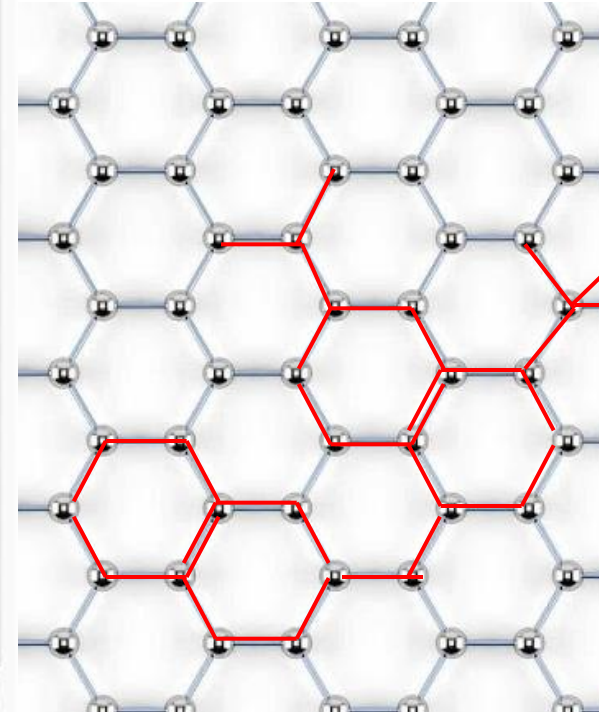
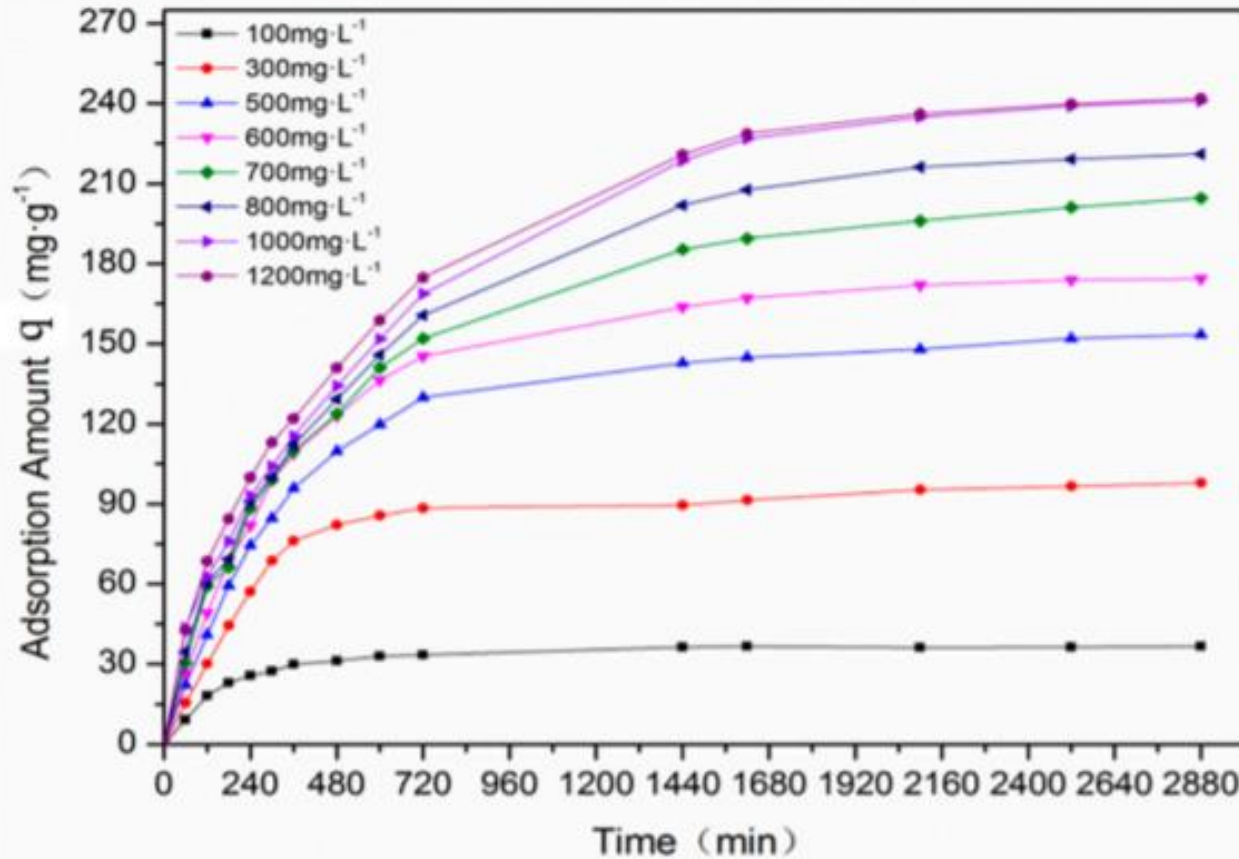
Layer	BaO surface	δz	TiO ₂ surface	δz
1	Ba (1)	-0.01035	Ti (1)	-0.0264
	O (1)	0.00332	O (1)	0.0025
2	Ti (2)	0.02216	Ba (2)	0.0259
	O (2)	0.01704	O (2)	0.00461
3	Ba (3)	-0.00139	Ti (3)	-0.0044
	O (3)	0.00401	O (3)	0.00015
4	Ti (4)	0.00411	Ba (4)	0.00423
	O (4)	0.00029	O (4)	0.0011

Реконструкция поверхности затрагивает несколько слоев

Материал с развитой поверхностью (сажа, carbon black)

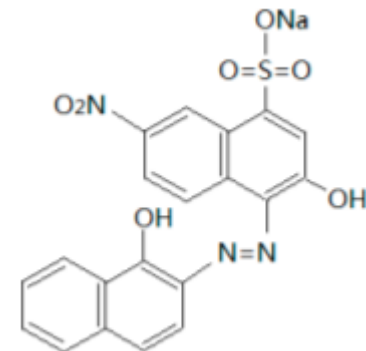


Пример адсорбции на активированном угле (~ 200 м²/г))

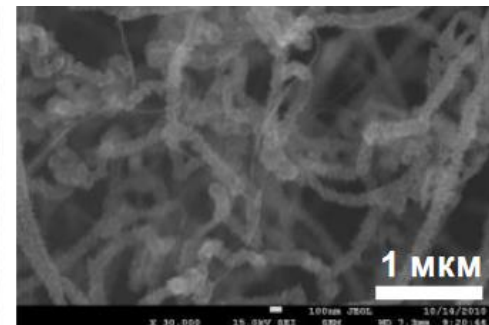
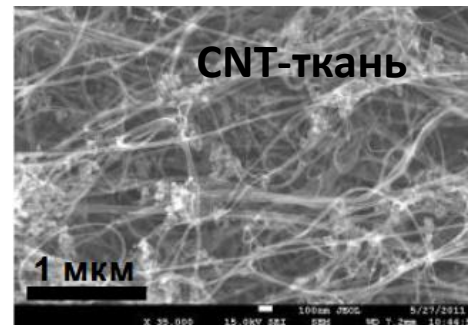
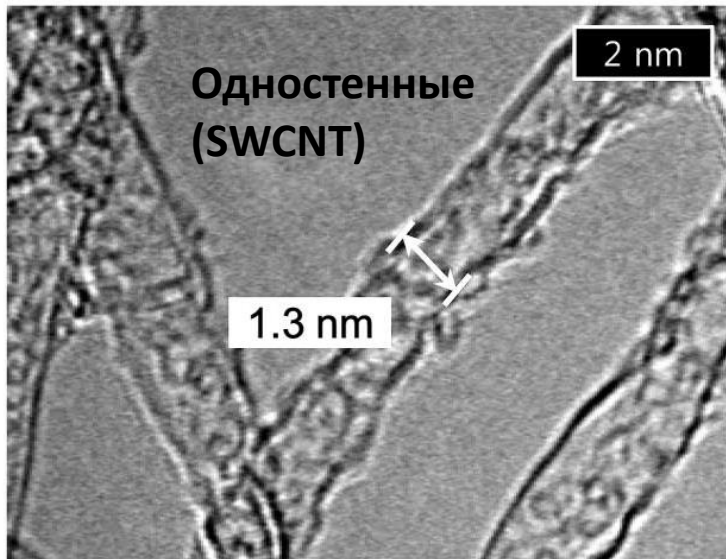
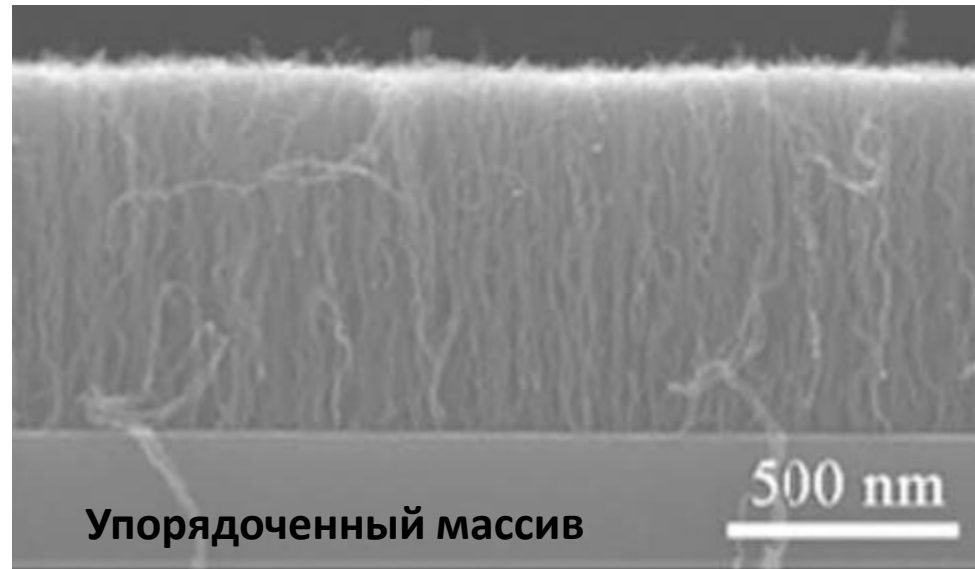
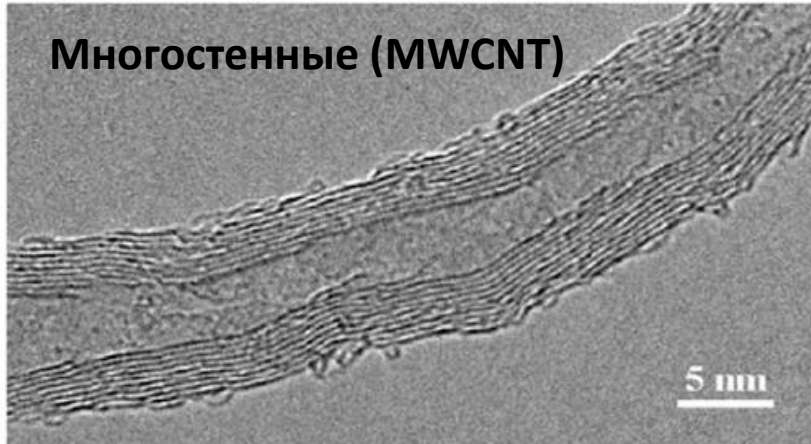


Самое низкое предельное заполнение – при планарной ориентации, ~10 «ячеек» на молекулу. Самое высокое - при вертикальной ориентации, ~3.

Оценка числа молекул в монослое из q (мг/г): надо пересчитать в число молекул на см².



Материал с развитой поверхностью (углеродные нанотрубки, CNT)



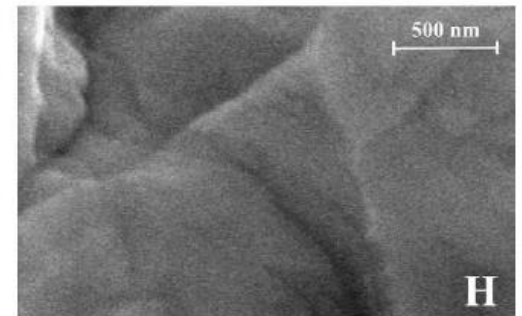
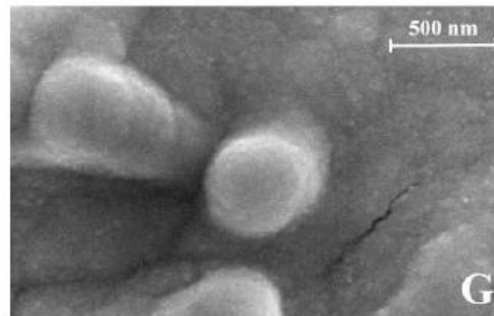
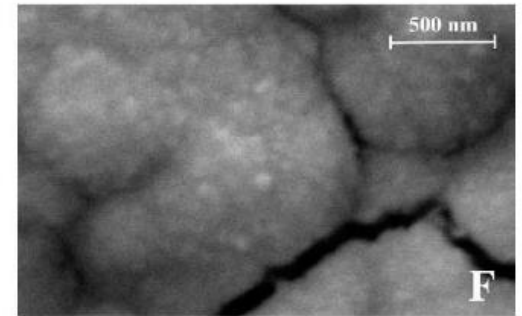
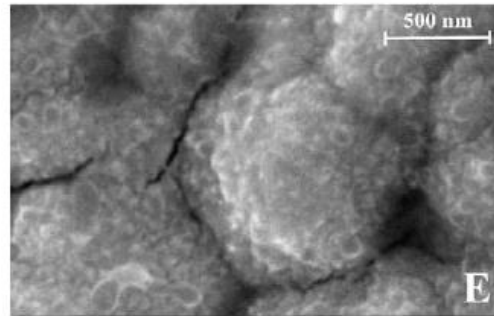
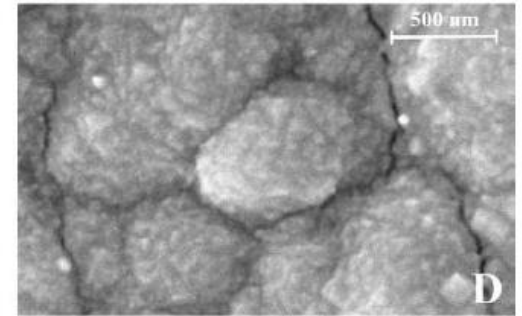
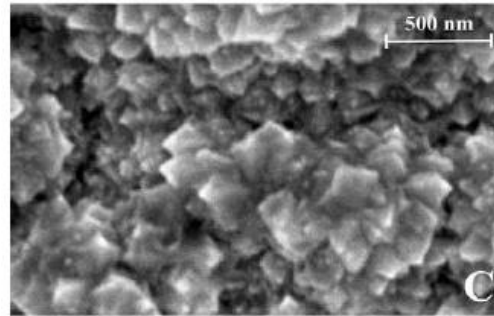
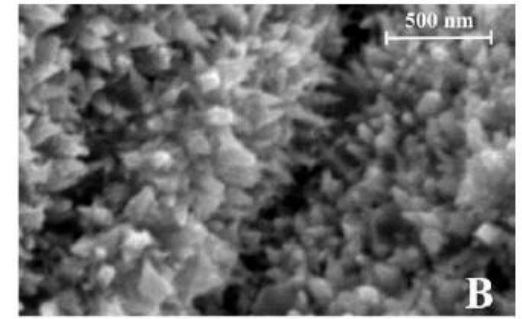
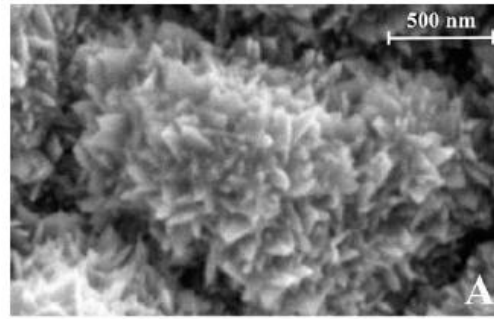
Или нанесение из суспензии со связующим.

**Платинированная платина
(материал водородного
электрода)**

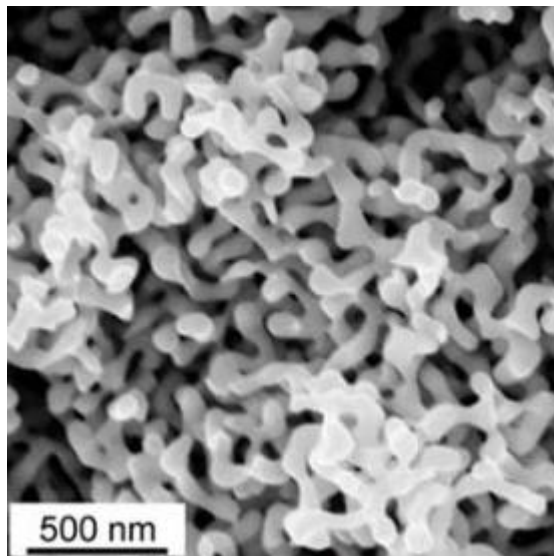


70x70 нм

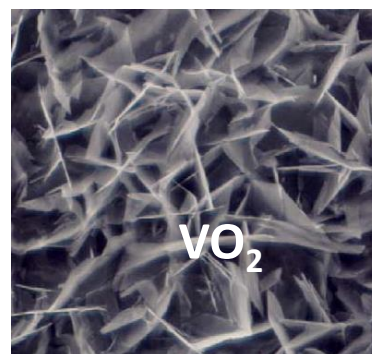
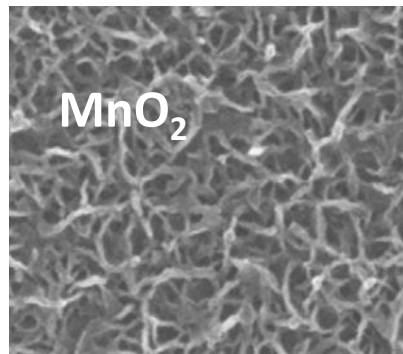
Поры ангстремных размеров,
факторы шероховатости – сотни.



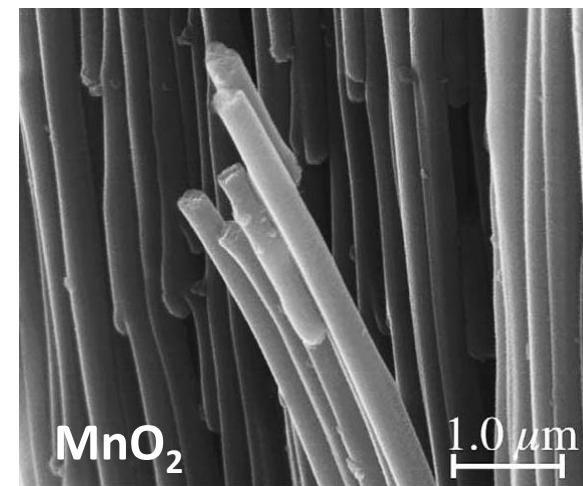
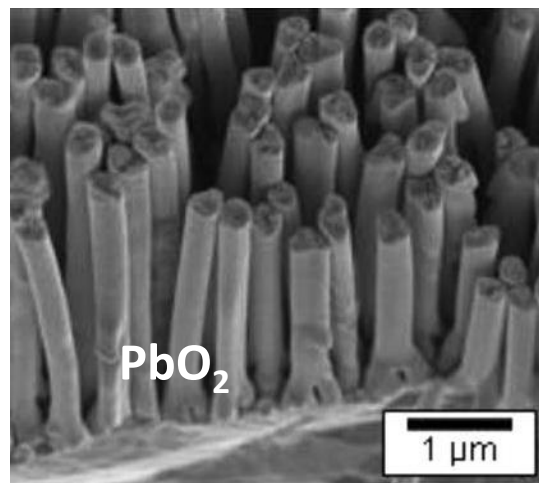
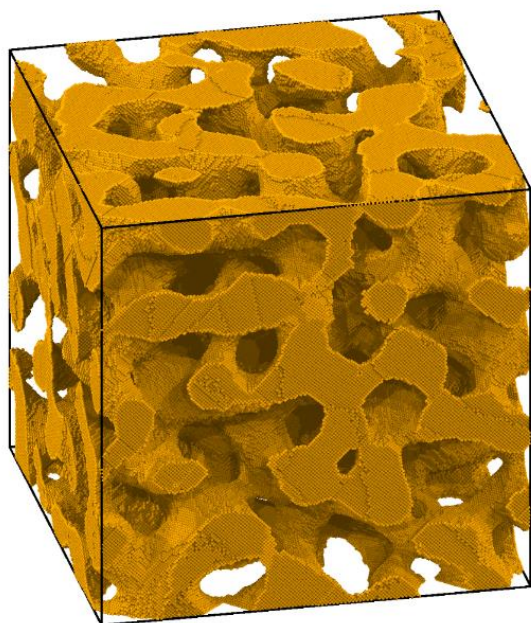
Нанопористые металлы



Нанопористые оксиды



Упорядоченные нанопористые оксиды



Определение поверхности по низкотемпературной адсорбции инертного газа
– **метод БЭТ (BET):**

<http://www.elch.chem.msu.ru/rus/lecturesGA/asnin.pdf>

J. Landers et al, **Density functional theory methods for characterization of porous materials**, Colloids and Surfaces A 37 (2013) 3–32

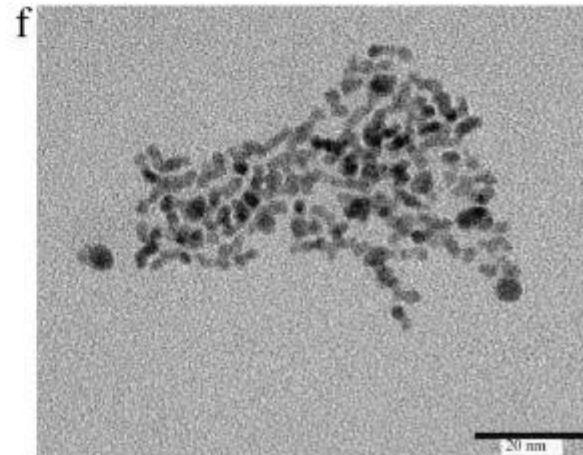
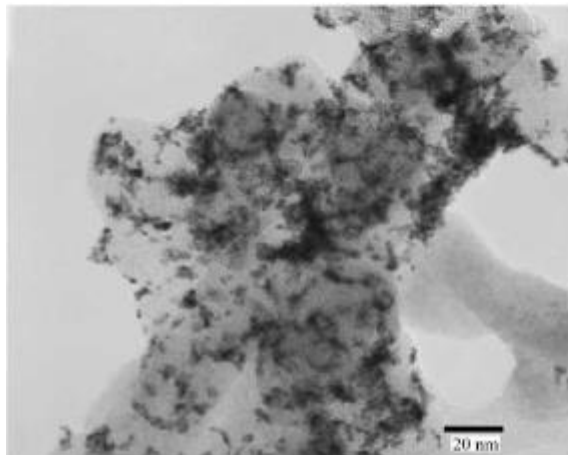
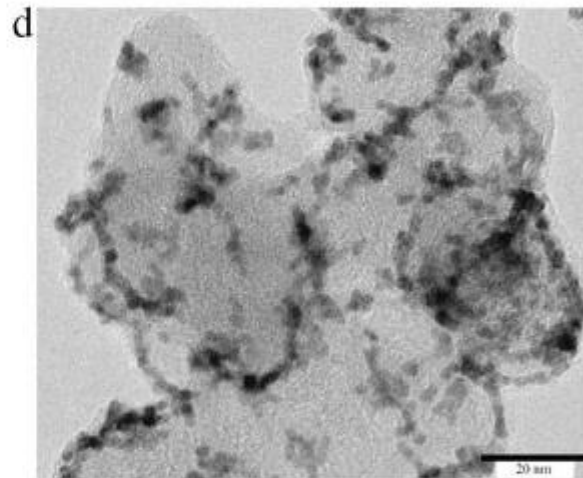
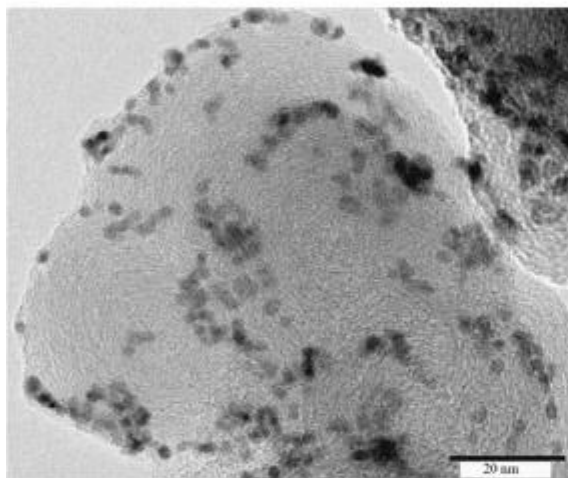
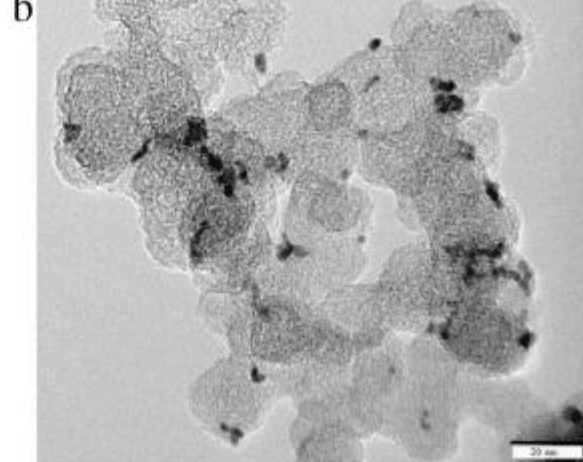
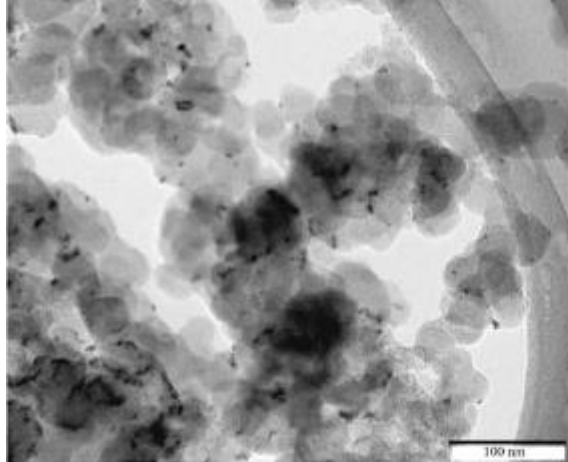
Кристаллография поверхности:

- **малоугловая рентгеновская дифракция**
- электронная дифракция
- разные виды рентгеновского рассеяния

+ методы анализа адсорбатов
(спецкурс в IX семестре)

Методы анализа поверхности:

- рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS)
- Оже-электронная (Auger) спектроскопия
-



Материалы на подложках

В катализе –
для использования малых
количеств катализатора

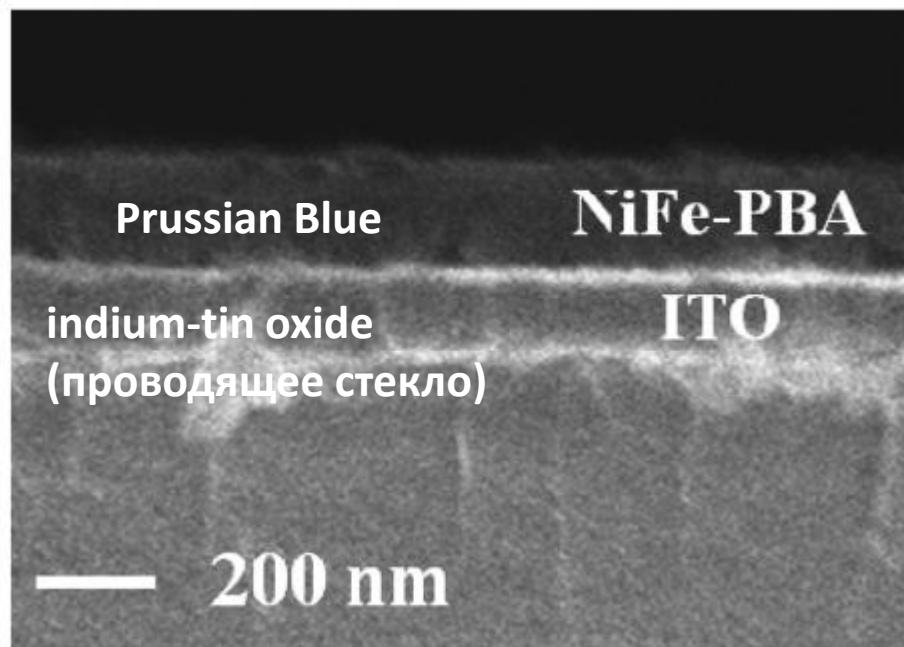
В электрохимических
устройствах -
для повышения электро-
проводности

Могут быть well-defined –
если на гладкую подложку
наносит монокристалличес-
кие частицы

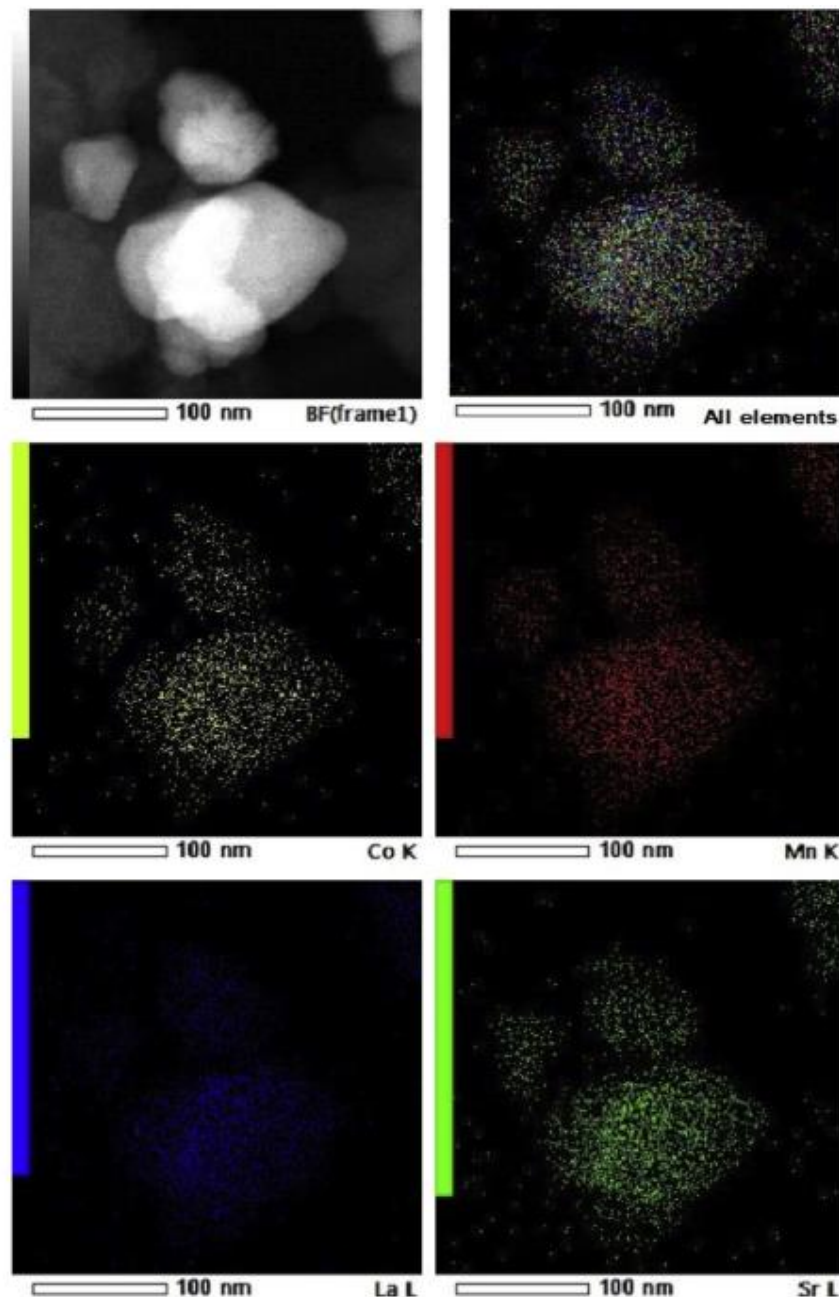
Порошковые композиции

Материалы на подложках

Пленки



Инструментами становятся локальные аналитические методы + селективная адсорбция.



ИДЕАЛЬНО ПОЛЯРИЗУЕМЫЙ ЭЛЕКТРОД: адсорбционное равновесие

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i + \sum_i \sigma_i ds_i$$

$$\Gamma_i = N_i^{(ads)} / S$$

↑
поверхностный избыток
(адсорбция)

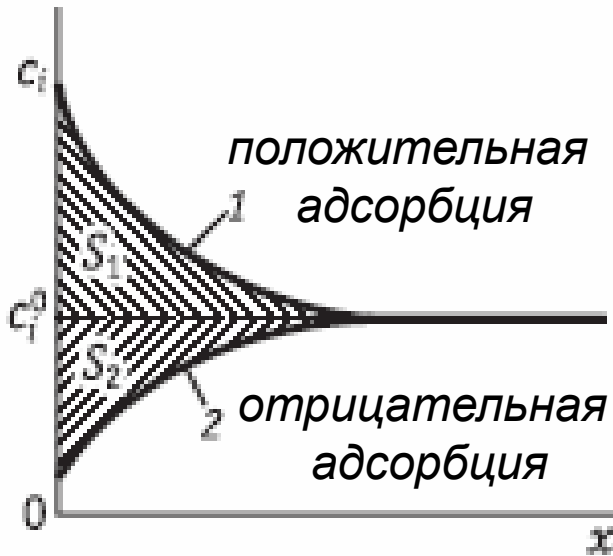
↑
Обратимая
поверхностная
работа

Уравнение Гиббса

$$d\sigma = -\sum_i (\Gamma_i d\mu_i)$$

Пограничное натяжение:

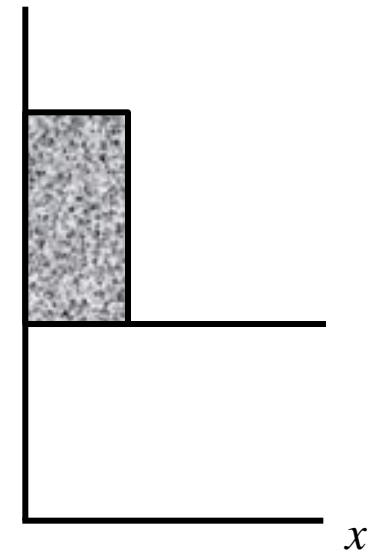
$$\gamma = \sigma + \frac{d\sigma}{d \ln s}$$



Электростатическое взаимодействие

Распределение адсорбата
вблизи поверхности зависит
от дальнего действия.

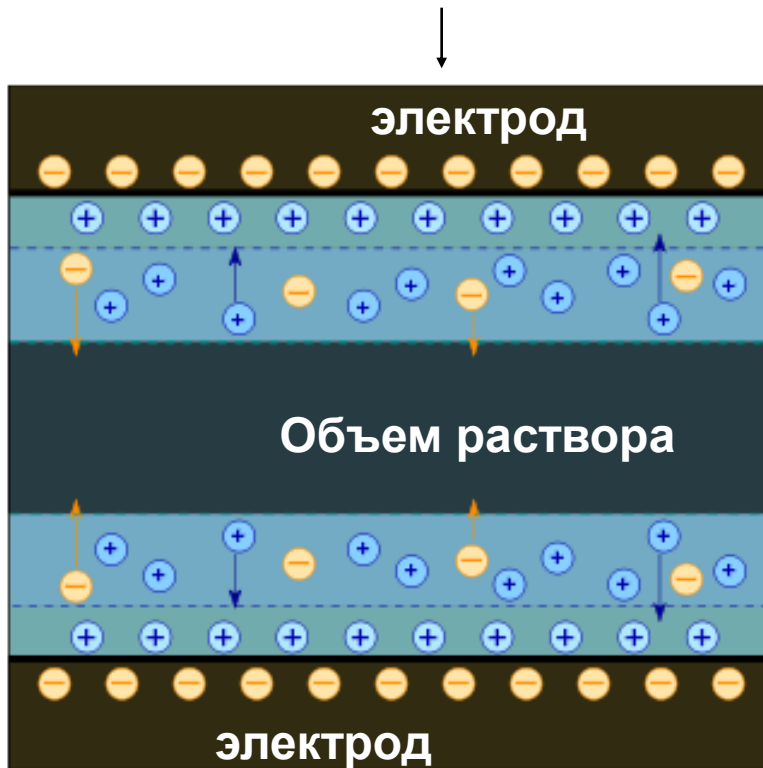
Заполнение поверхности
зависит от концентрации
(давления) и от энергии
адсорбции.



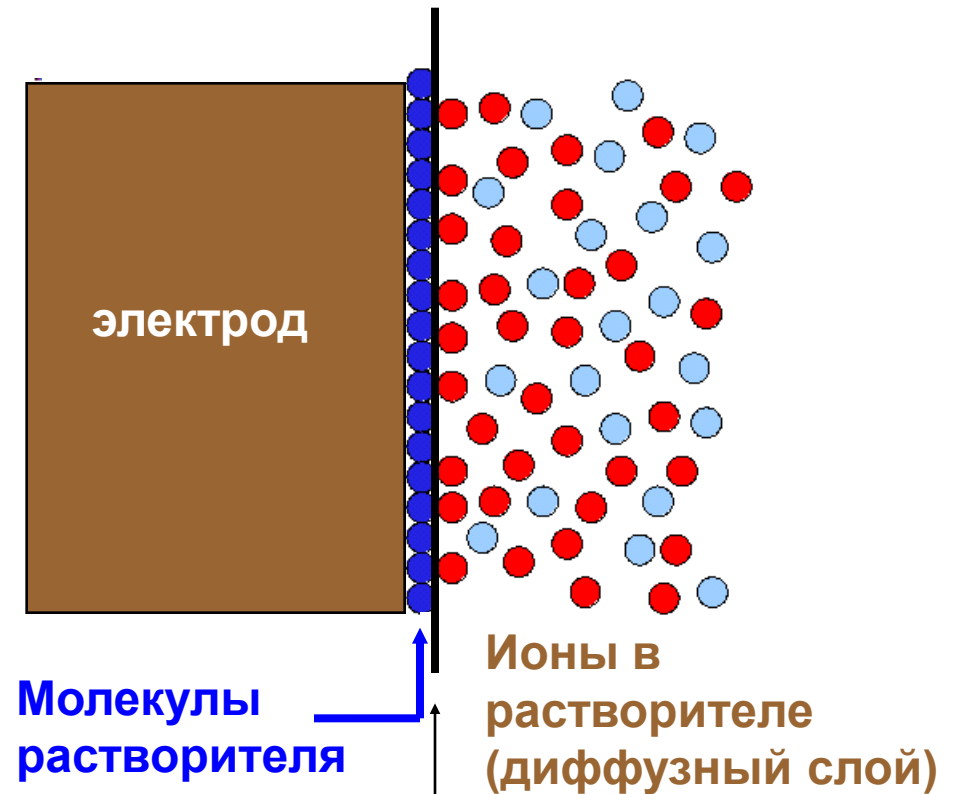
Хемосорбция

Строение межфазной границы (очень условно!)

НЕ ТАКОЕ (формально тут нарисован «двойной электрический слой»:



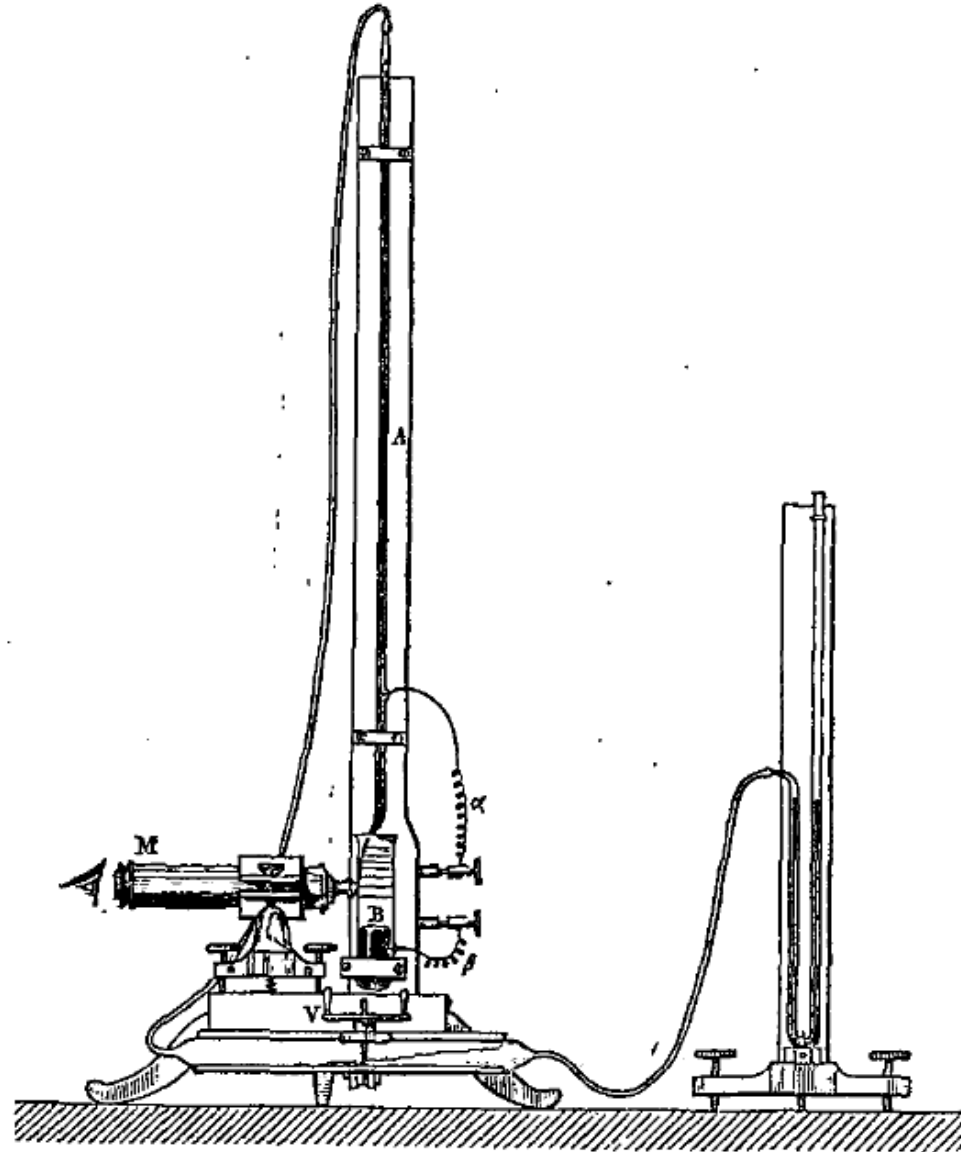
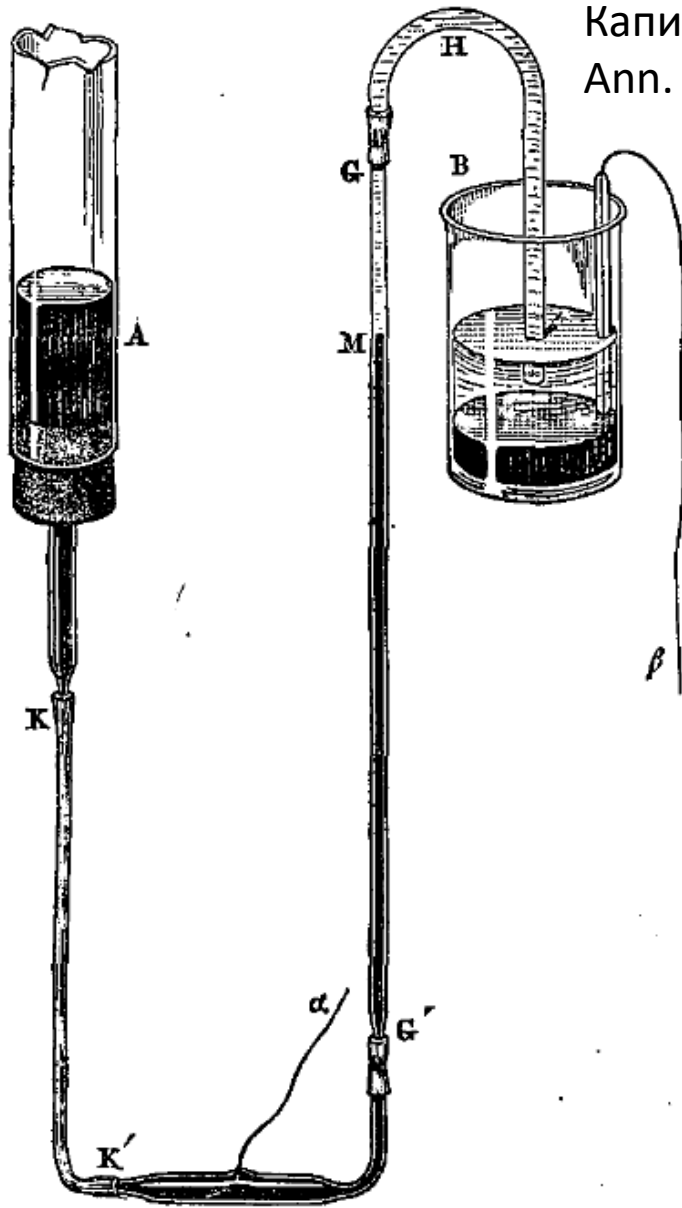
СКОРЕЕ ТАКОЕ:



Outer Helmholtz Plane (OHP) –
внешняя плоскость Гельмгольца

(но бывает и куда более сложное)

Капиллярные электрометры Липпманна,
Ann. Chim. Phys. 5 (1875) 494



См. об истории

http://acshist.scs.illinois.edu/bulletin_open_access/v29-1/v29-1%20p16-20.pdf

Электрокапиллярные явления

Уравнение Липпманна

$$d\sigma = -q dE - \sum_i (\Gamma_i d\mu_i) \quad \left(\frac{\partial \sigma}{\partial E} \right)_{a_i} = -q$$

Эксперимент

Капиллярный электрометр

$$\sigma, E; \sigma, a_i$$

$$C, E; C, a_i$$

Импеданс

$$q, E; q, a_i$$

$$\Gamma_i, E; \Gamma_i, a_i$$

$$\frac{dU}{dt} = R \frac{dI}{dt} + \frac{I}{C};$$

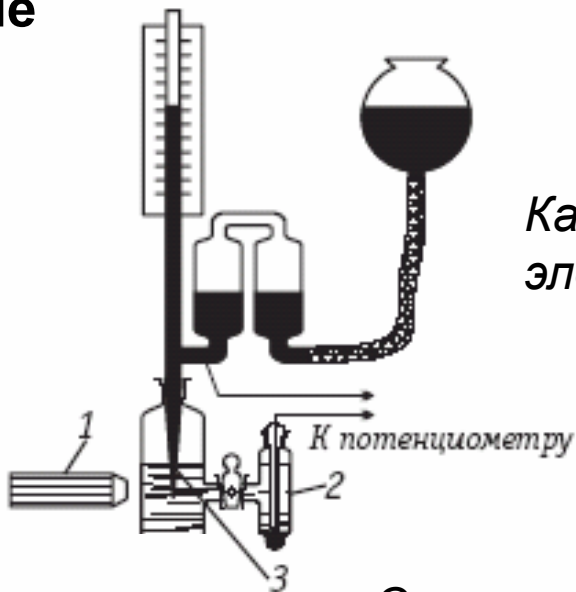
Вольтамперометрия

$$\frac{dE}{dt} = \frac{dU}{dt} - R \frac{dI}{dt} = v = const$$

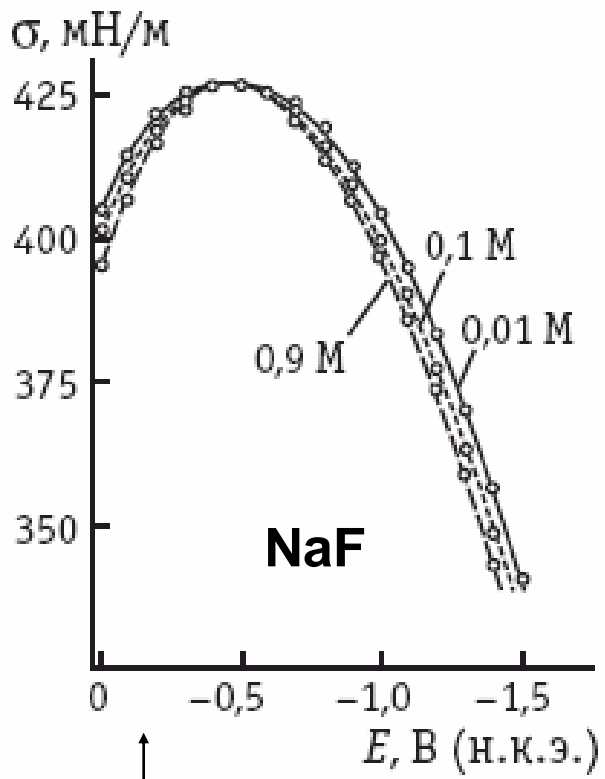
↑
Скорость развертки, В/с

Электрокапиллярные кривые

7.3

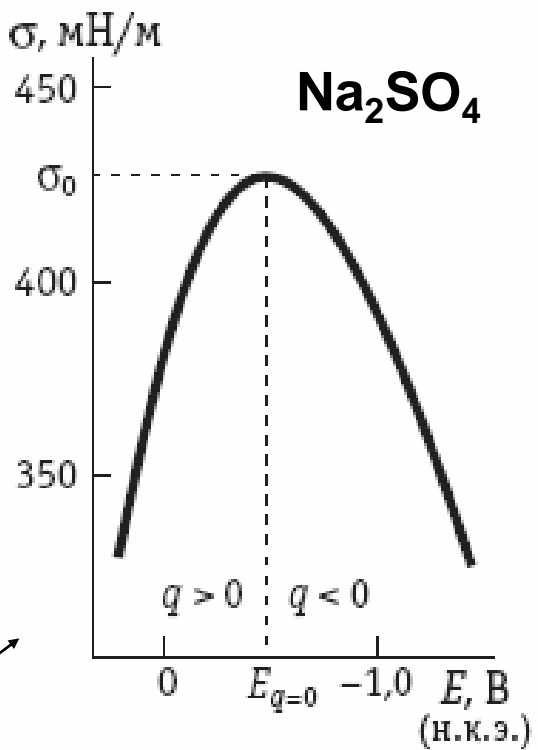


Капиллярный электрометр Гуи

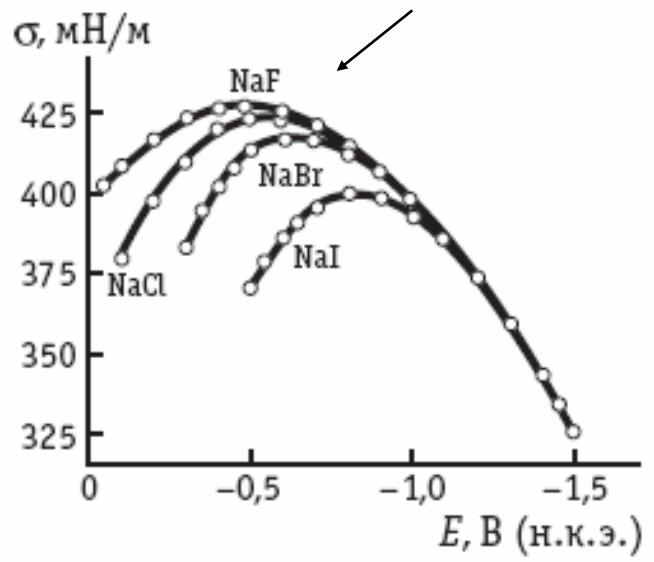


Снижение σ с ростом концентрации раствора (при постоянном E)

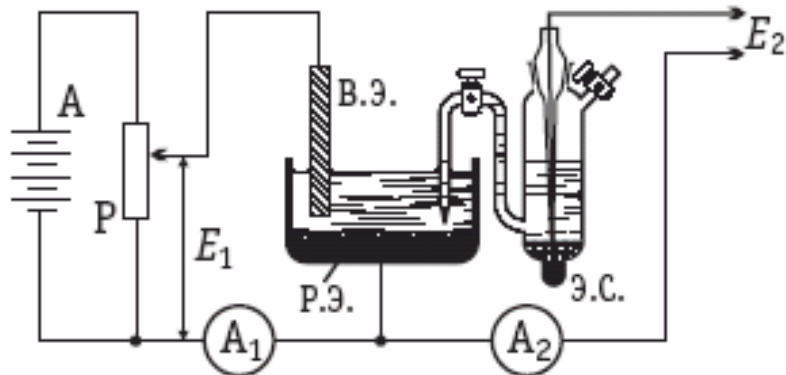
Асимметрия σ, E -кривых в несимметричном электролите



Снижение σ при специфической адсорбции



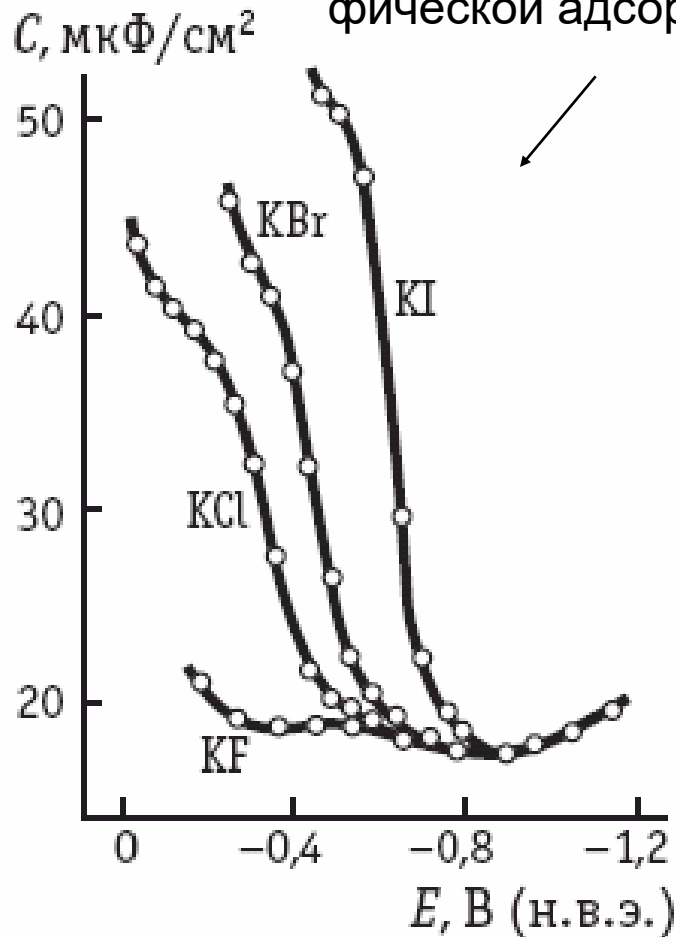
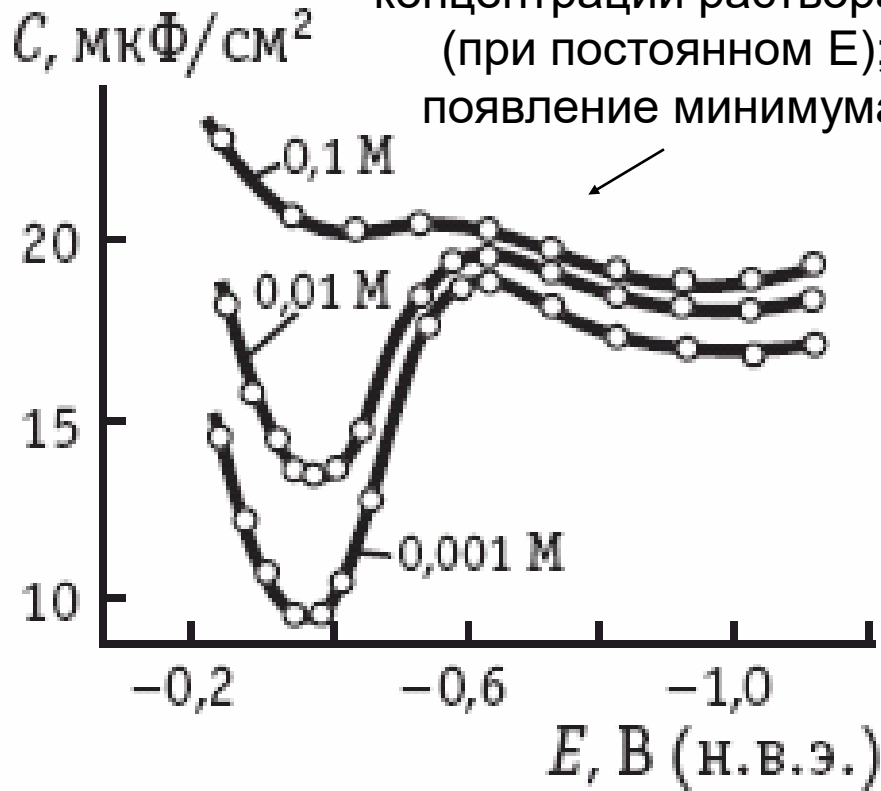
7.4



Кривые дифференциальной емкости

Рост C при специфической адсорбции

Снижение C при снижении концентрации раствора (при постоянном E); появление минимума



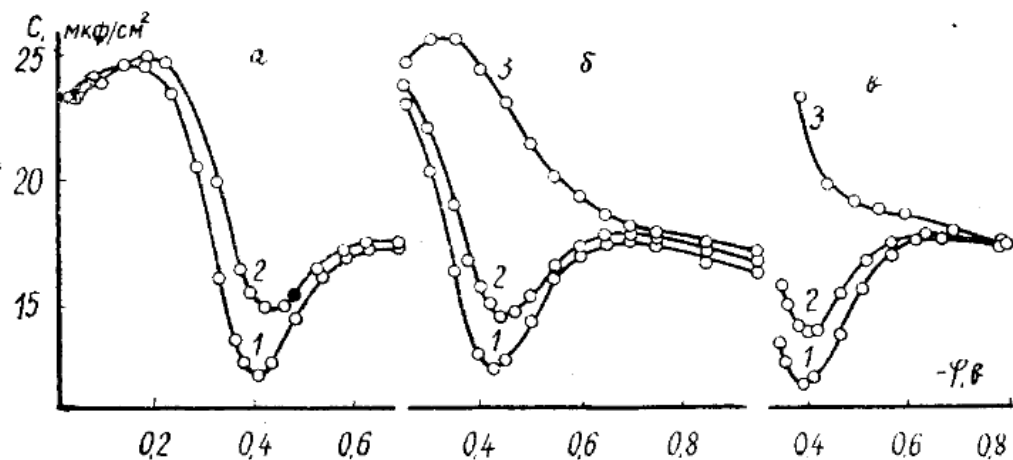


Рис 2. Кривые дифференциальной емкости для растворов HClO_4 (а), KClO_4 (б) и KOH (в) при различных концентрациях; 1 — 0,002 N; 2 — 0,01 N; 3 — 0,1 N.

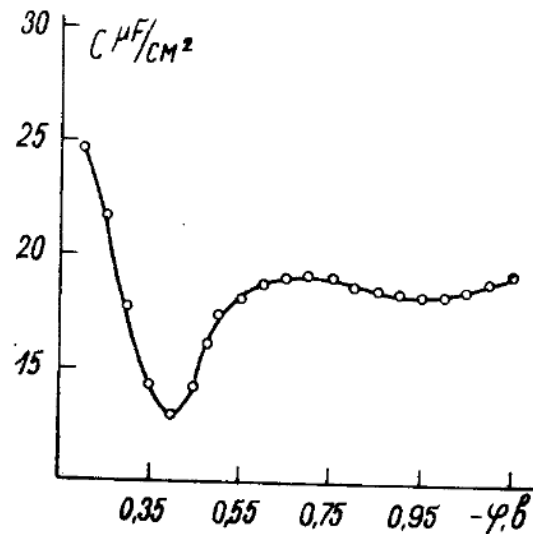


Рис 3. Кривая дифференциальной емкости в 0,01 N растворе K_2SO_4 .

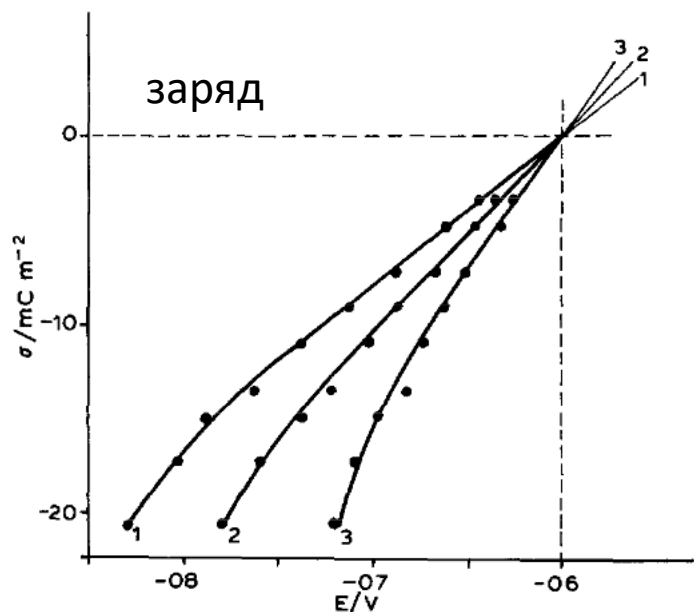


Fig. 4. σ vs. E plots of Bi film in LiClO_4 solutions of different concentrations: (1) 10^{-3} ; (2) 10^{-2} ; (3) 10^{-1} M.

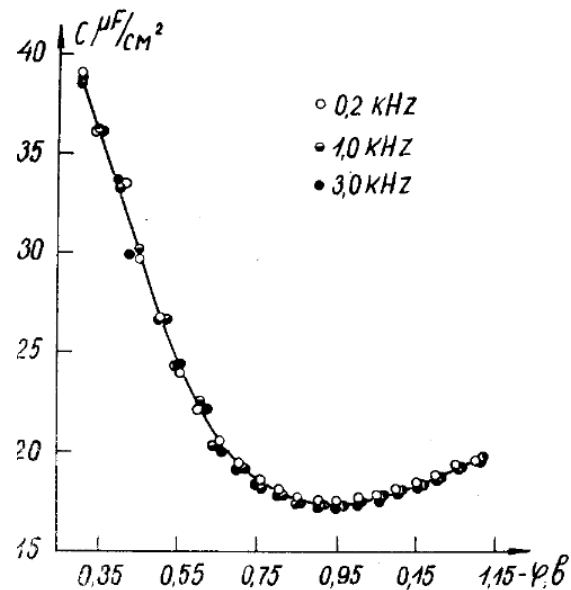


Рис 4. Кривые дифференциальной емкости в 1,0 N растворе KCl при разных частотах.

Пример твердого
металла (Cd)

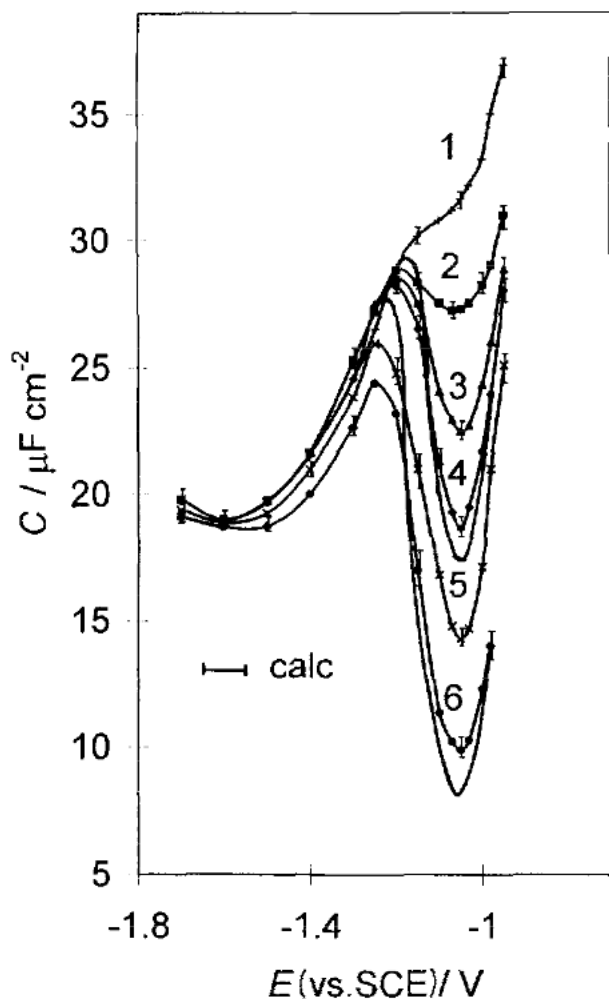
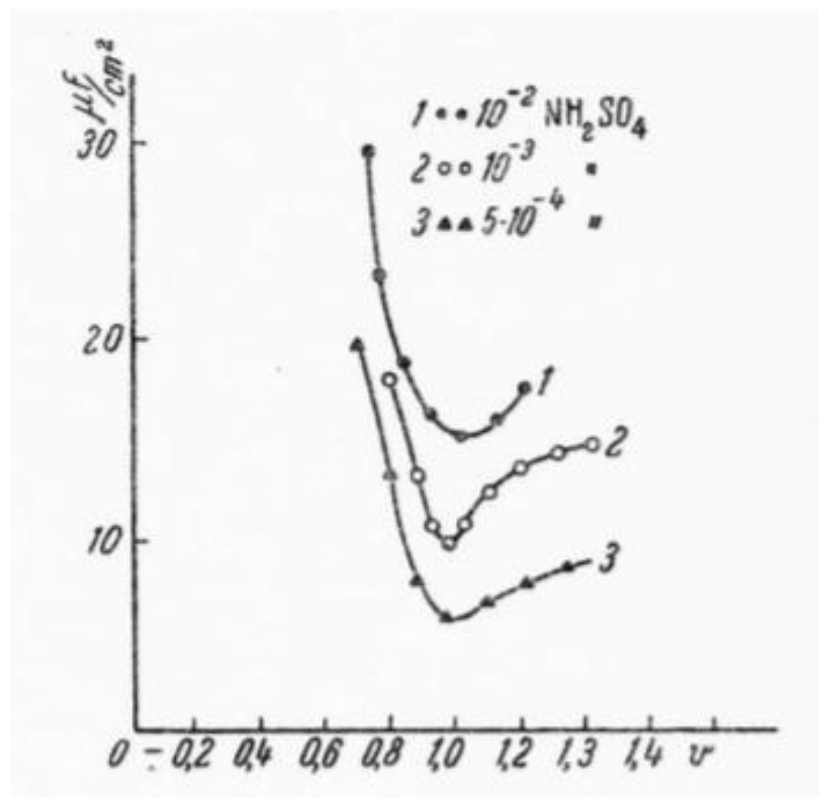


Fig. 4. $\bar{C}(E)$ -curves for Cd(11 $\bar{2}$ 0) ($\nu = 210$ Hz) in an aqueous solution of LiClO₄: 1, 0.1; 2, 0.05; 3, 0.01; 4, 0.005; 5, 0.003 and 6, 0.001 M.

Различия величин емкости у разных металлов в одном и том же растворе особенно велико в области положительных зарядов.

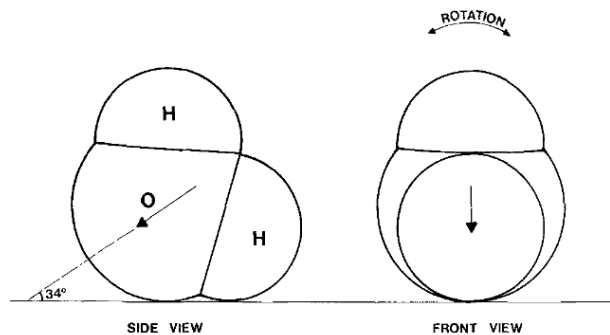
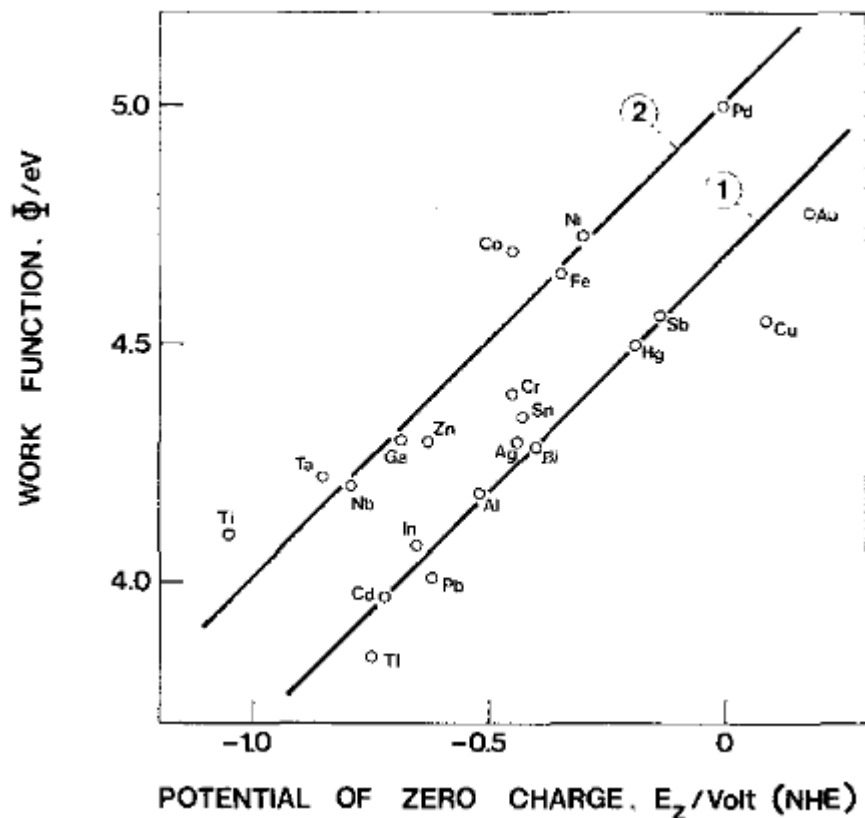
Пример твердого
металла (Pb)



Потенциалы нулевого заряда (н.в.э.) в водных
поверхностно-неактивных электролитах
(J. Electroanal. Chem. 46 (1973) 161)

<i>Metal</i>	<i>Solution</i>	<i>P.z.c./V</i>
Bismuth	0.002 M KF	-0.39 ± 0.02
Lead	0.001 M NaF	-0.56 ± 0.02
Cadmium	0.001 M NaF	-0.75 ± 0.02
Antimony	0.002 M KClO ₄	-0.15 ± 0.02
Tin	0.002 M KClO ₄	-0.38 ± 0.02
Thallium	0.001 M NaF	-0.71 ± 0.04
Indium	0.003 M NaF	-0.65 ± 0.02
Copper	0.001 M NaF	0.09 ± 0.02
Gold (polycryst.)	0.002 M NaF	0.18 ± 0.01
Gold (110)	0.005 M NaF	0.19 ± 0.01
Silver (polycryst.)	0.001 N Na ₂ SO ₄	-0.7 ± 0.05
Silver (single cryst.)	0.01 N Na ₂ SO ₄	-0.66 ± 0.03^a
Silver (111)	0.001 M KF	-0.46 ± 0.02
Silver (100)	0.005 M KF	-0.61 ± 0.02
Silver (110)	0.005 M NaF	-0.77 ± 0.01

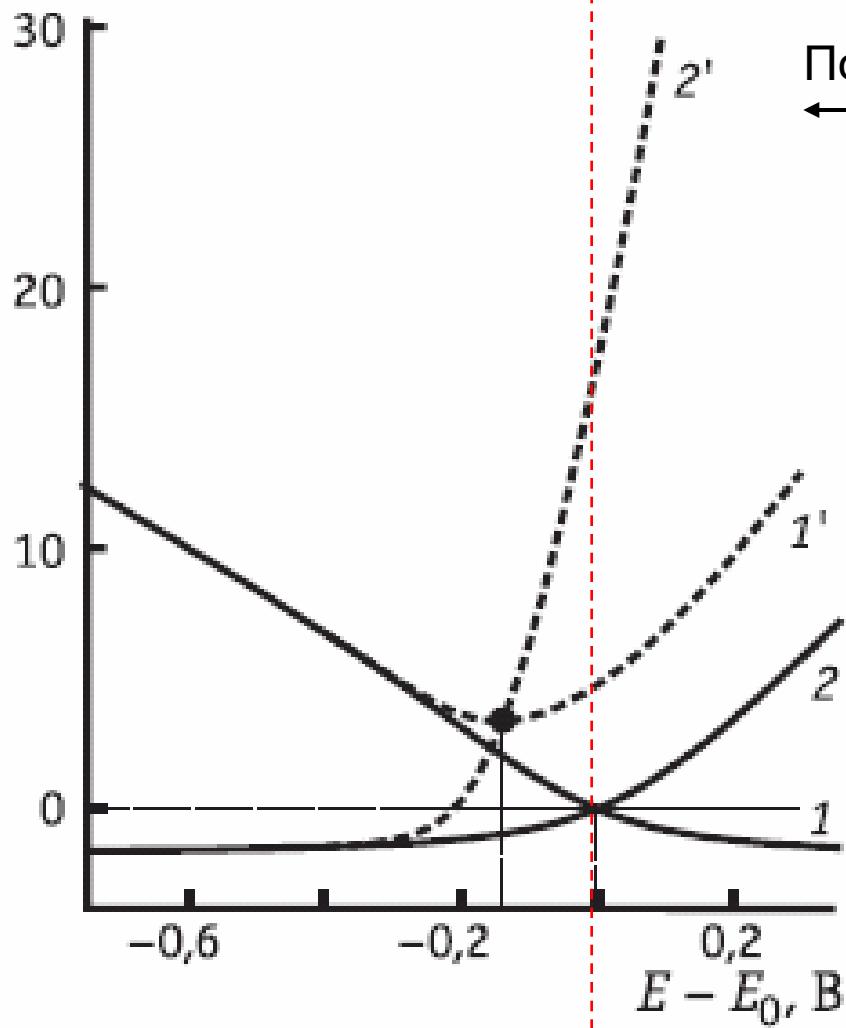
Корреляции с работой выхода
электрона
(J. Electroanal. Chem. 33 (1971) 351)



Отклонения от линейности обусловлены
различиями дипольного скачка в слое
адсорбированной воды.

Поверхностные избытки

$\Gamma_i, \text{мкКл/см}^2$



← Поверхностно-активный электролит (1', 2')

← адсорбция аниона (кривая 2')

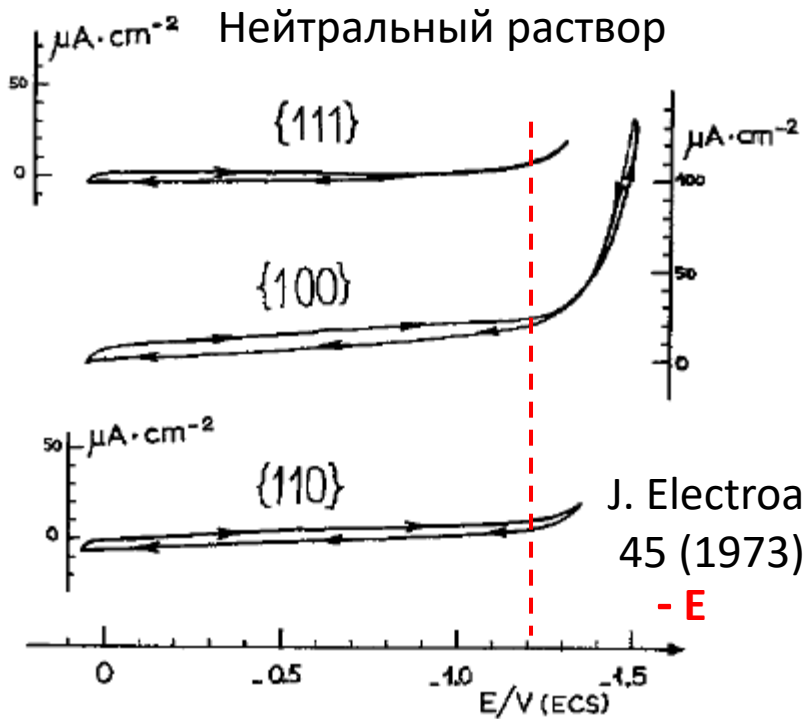
← Поверхностно-неактивный электролит

(1, 2)

$q < 0$

$q > 0$

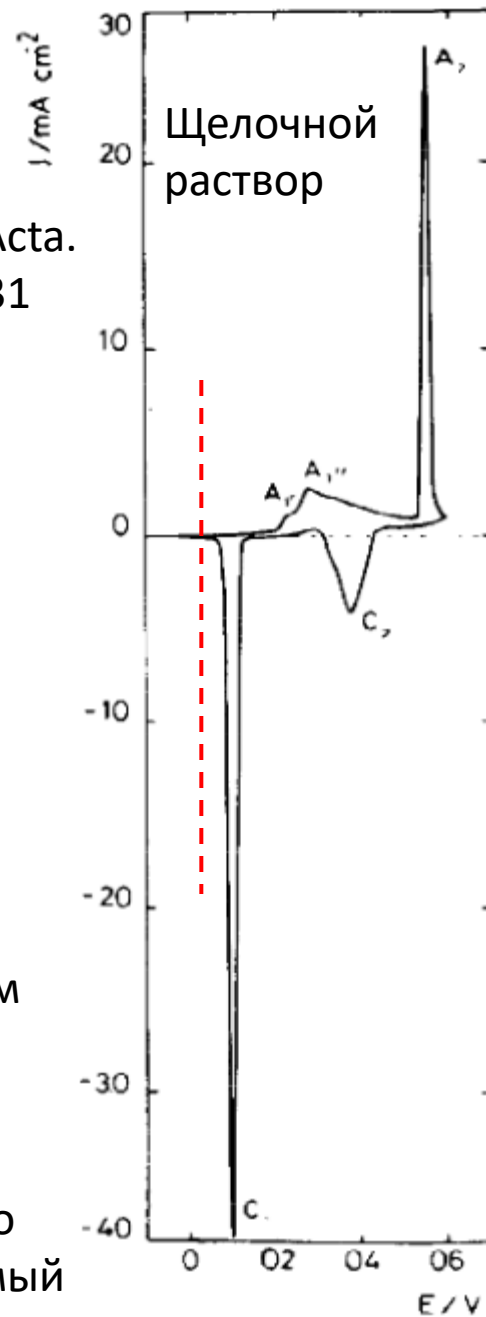
↑ Потенциал относительно
потенциала нулевого заряда
 (приведенная шкала)



Ag

Electrochim. Acta.
33 (1988) 1431

J. Electroanal. Chem.
45 (1973) 301



Фарадеевский процесс

Только электростатическая адсорбция ионов

Адсорбция кислорода с переносом Заряда

неполяризуемый

идеально поляризуемый

совершенно поляризуемый

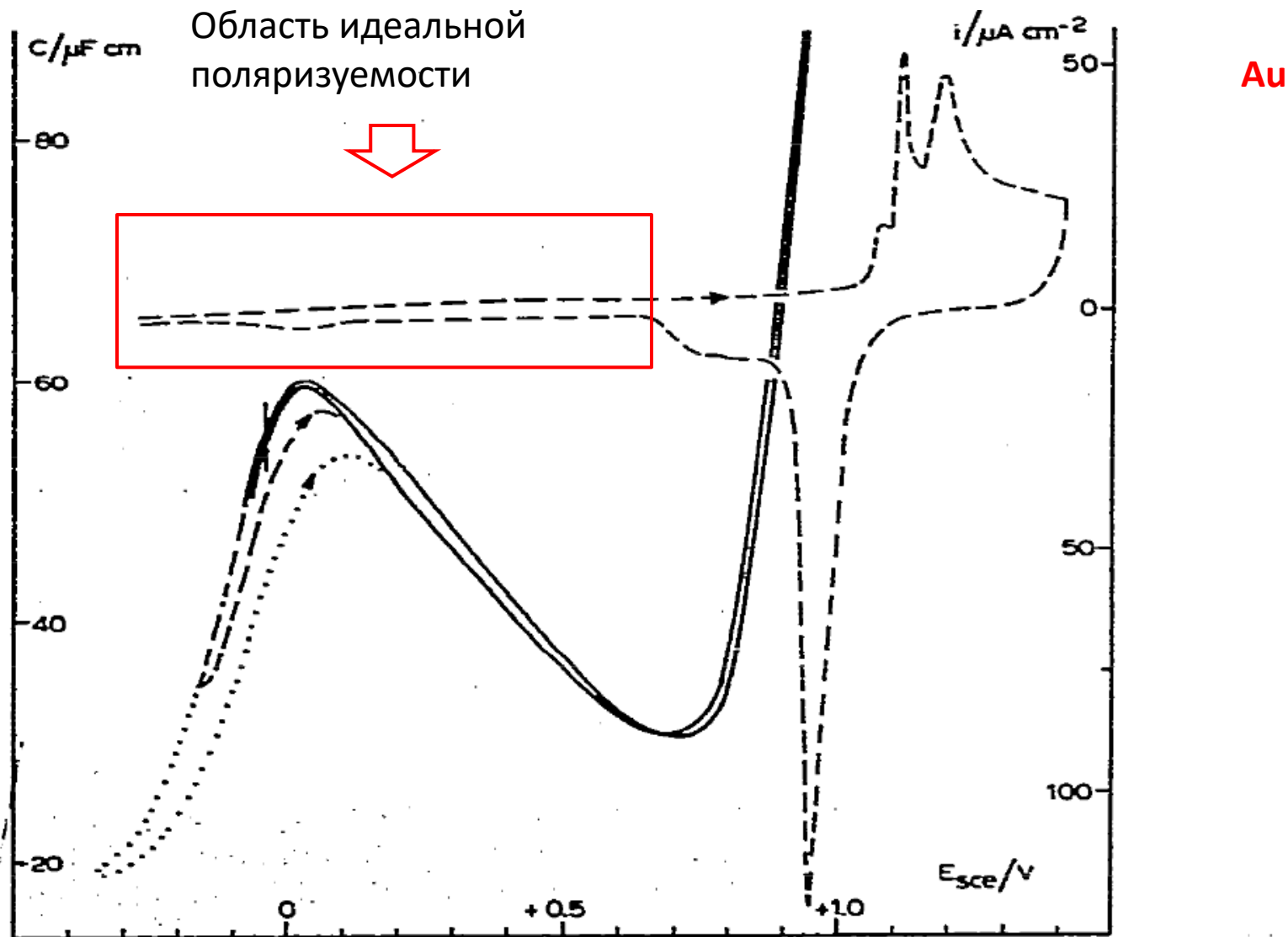
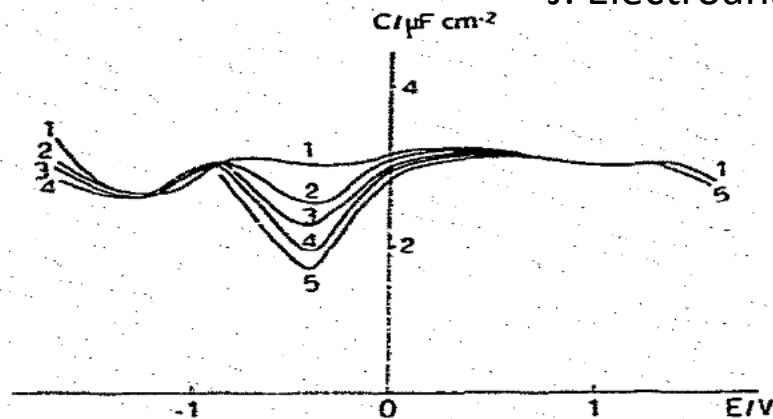
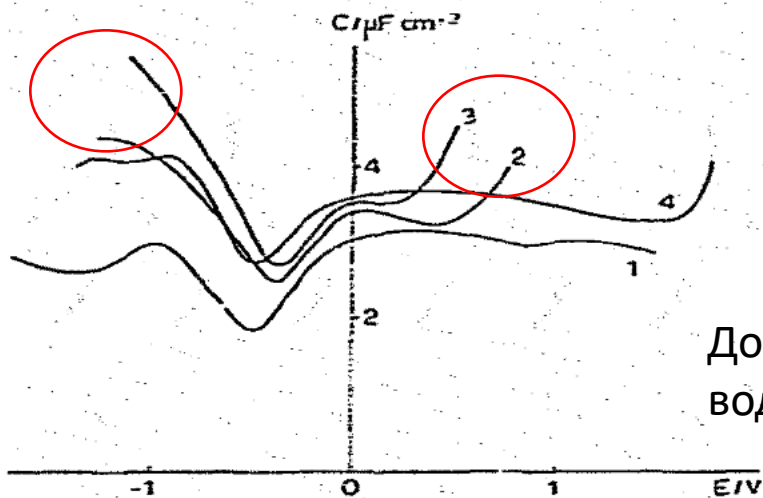


Fig. 4. (100) face of gold in 1 M HClO₄: $C(E)$ 10 mV s⁻¹, 20 Hz, up to -0.05 V (—), -0.18 V (---), -0.35 V (·····); $i(E)$ 20 mV s⁻¹ [24].



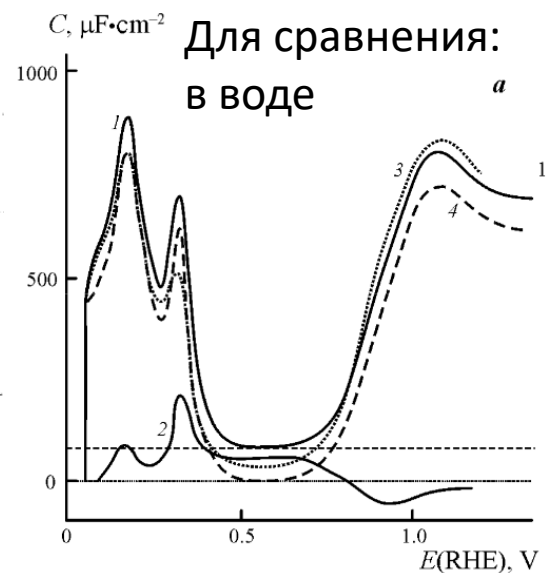
Апротонный растворитель
(ацетонитрил):
идеально поляризуемый
электрод

Fig. 2. C - E curves of a renewed platinum electrode in acetonitrile solutions of LiClO_4 of different concentrations: $5 \times 10^{-2} \text{ M}$ (1), 10^{-2} M (2), $4 \times 10^{-3} \text{ M}$ (3), 10^{-3} M (4), $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ (5).



Добавили немного
ВОДЫ

Fig. 4. Curves of differential capacity of a renewed platinum electrode in acetonitrile solutions of 10^{-3} M LiClO_4 (1), and with additions of 1% H_2O (2), 5% H_2O (3) and 0.1 M C_6H_6 (4).



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

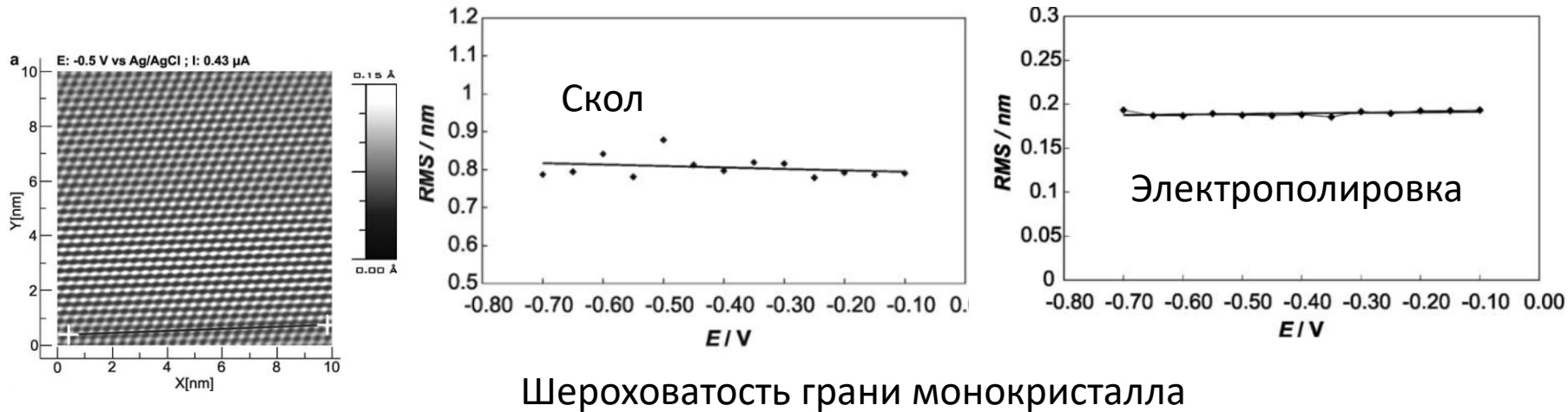
2.2 Capacitance ratio

This method is normally used with solid electrodes, but it is also applicable to liquid metals and disperse systems. It is widely adopted for the estimation of the surface area ratio for different samples of the same electrode material (eg ref. 21-24).

2.2.1 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, viz referred to the potential of zero charge.

A variant of this method consists in measuring the capacitance in very dilute solutions ($<10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) and in assuming that the minimum value at the potential of zero charge is entirely governed by the diffuse layer capacitance so that the surface area can be obtained by dividing the experimental value by that calculated by means of the Gouy-Chapman theory. This modification implies that the position of the potential of zero charge (the point of zero charge in the case of ionic solids) is experimentally identifiable.

2.2.2 Limitations. Although there is some evidence that the capacitance falls in a narrow range of values at negative charges in the region -10 to $-15 \mu\text{C cm}^{-2}$, this value may span from 15 for Hg to 25 for the (111) face of Ag. Moreover, the capacitance is potential dependent in a way which depends dramatically on the nature of the metal. In many cases the position of the potential of zero charge is not known, hence the observation of a plateau does



Шероховатость грани монокристалла

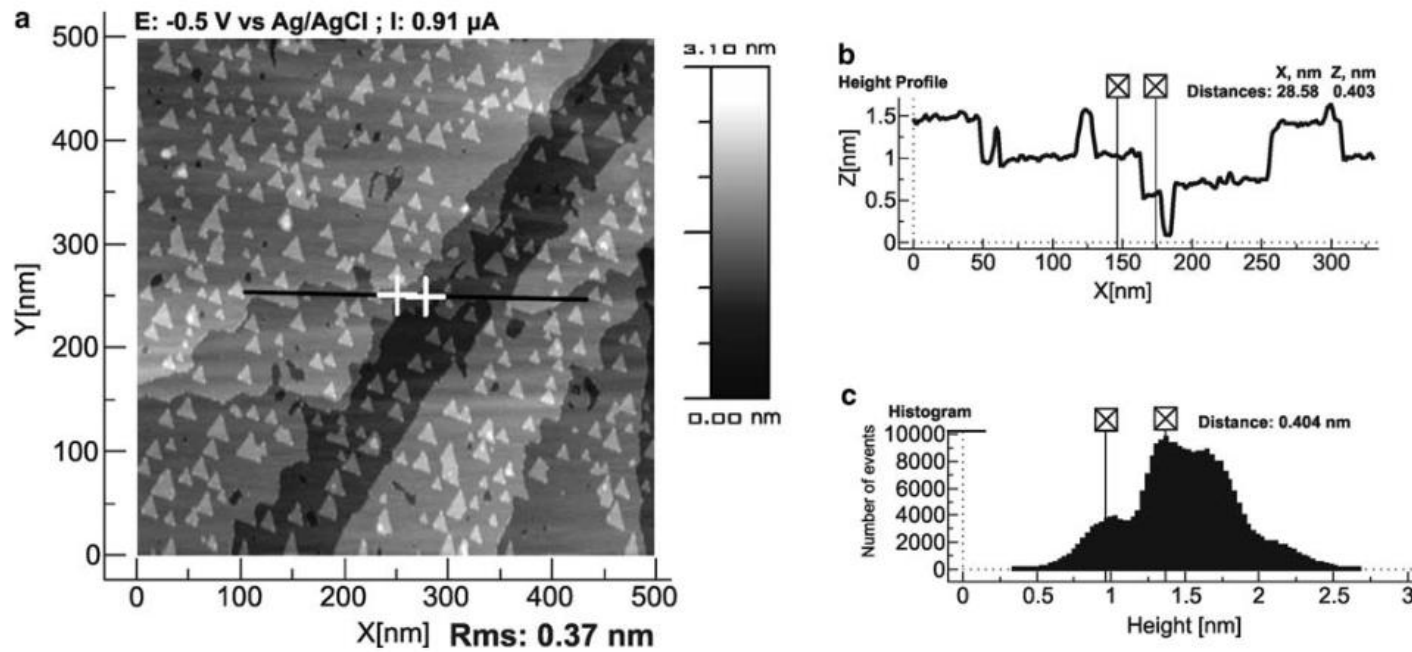


Fig. 1. In situ STM image (a), selected surface profile (b) and histogram of the height distribution (c) for the cleaved at the temperature of liquid nitrogen $\text{Bi}(1\ 1\ 1)^{\text{C}}$ plane in 5×10^{-2} M Na_2SO_4 + 5×10^{-4} M H_2SO_4 aqueous electrolyte.