

# 3. Строение заряженных межфазных границ и адсорбция с переносом заряда

Зачем все это нужно

Определение заполнений поверхности

Характерные величины зарядов

Соадсорбция и адсорбционные подрешетки

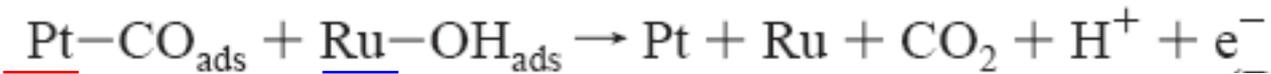
«Эффект третьего тела»

Бифункциональный катализ

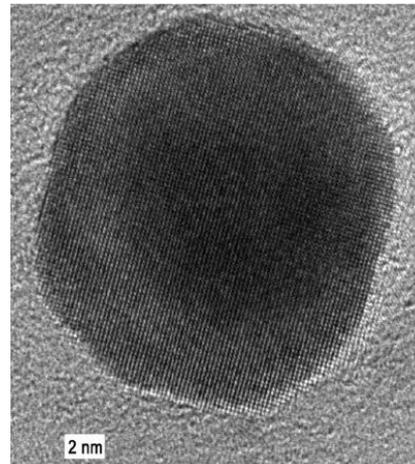
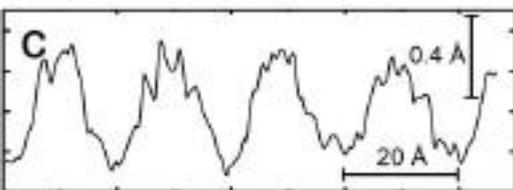
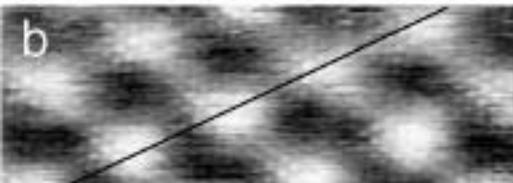
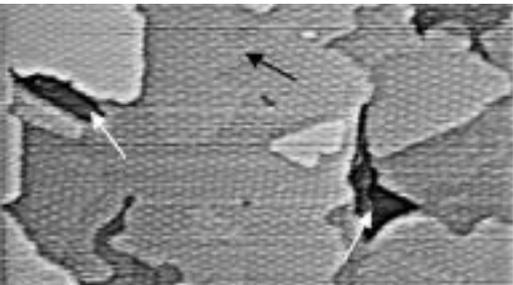
# Зачем все это нужно

## 1. Катализ (гетерогенный и медиаторный)

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



## 2. Технологии (квази)двумерных систем



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

## 3. Начальные стадии осаждения фазовых островков и пленок

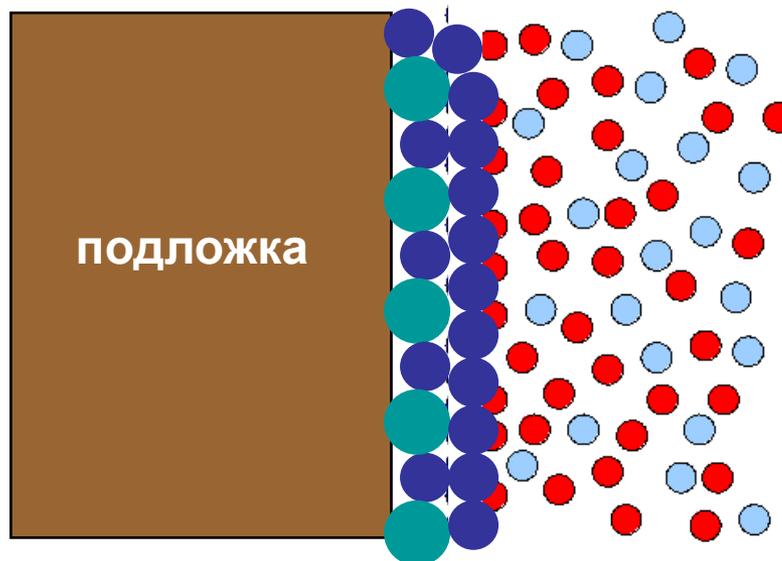
Адсорбаты – «строительные блоки»,  
нужно знать как повлиять на размер  
и концентрацию «блоков» (островков).

# Строение межфазной границы

**адсорбция с переносом заряда**  
(это всегда хемосорбция):  
 $Ox(ad) + e = Red(ad)$

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)

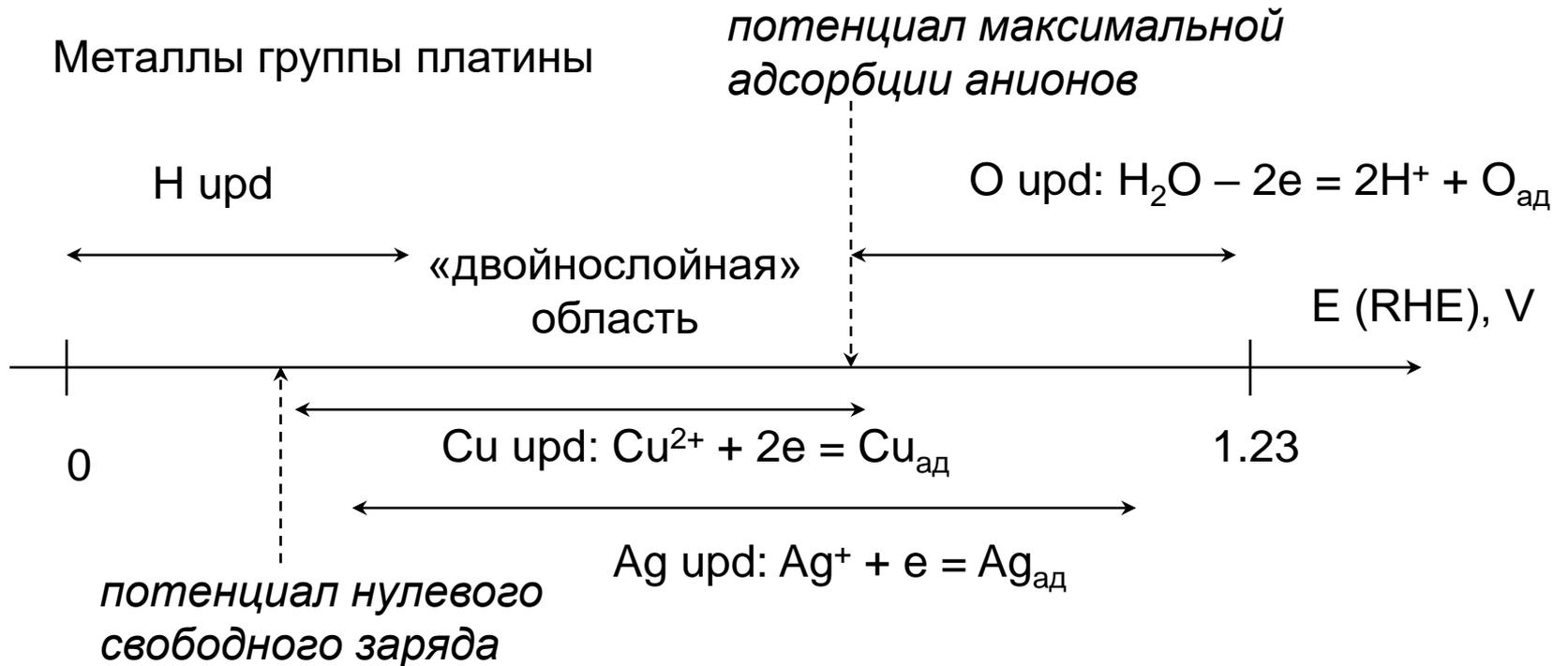
Нужно разделить ионную адсорбцию и адсорбцию с переносом заряда

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

↓

# 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)

# Полный и свободный заряд; определение количества адсорбатов

Оценки:

- свободный заряд, связанный с ионной адсорбцией, в реальных системах может достигать  $30 \text{ мкКл/см}^2$ ;

- полный заряд, связанный с хемосорбцией, может изменяться на  $200\text{-}400 \text{ мкКл/см}^2$



Изменение состава раствора в результате формирования адсорбционного слоя на  $1 \text{ см}^2$  истинной поверхности не превышает

1 наномоля

*Метод радиоактивных индикаторов*



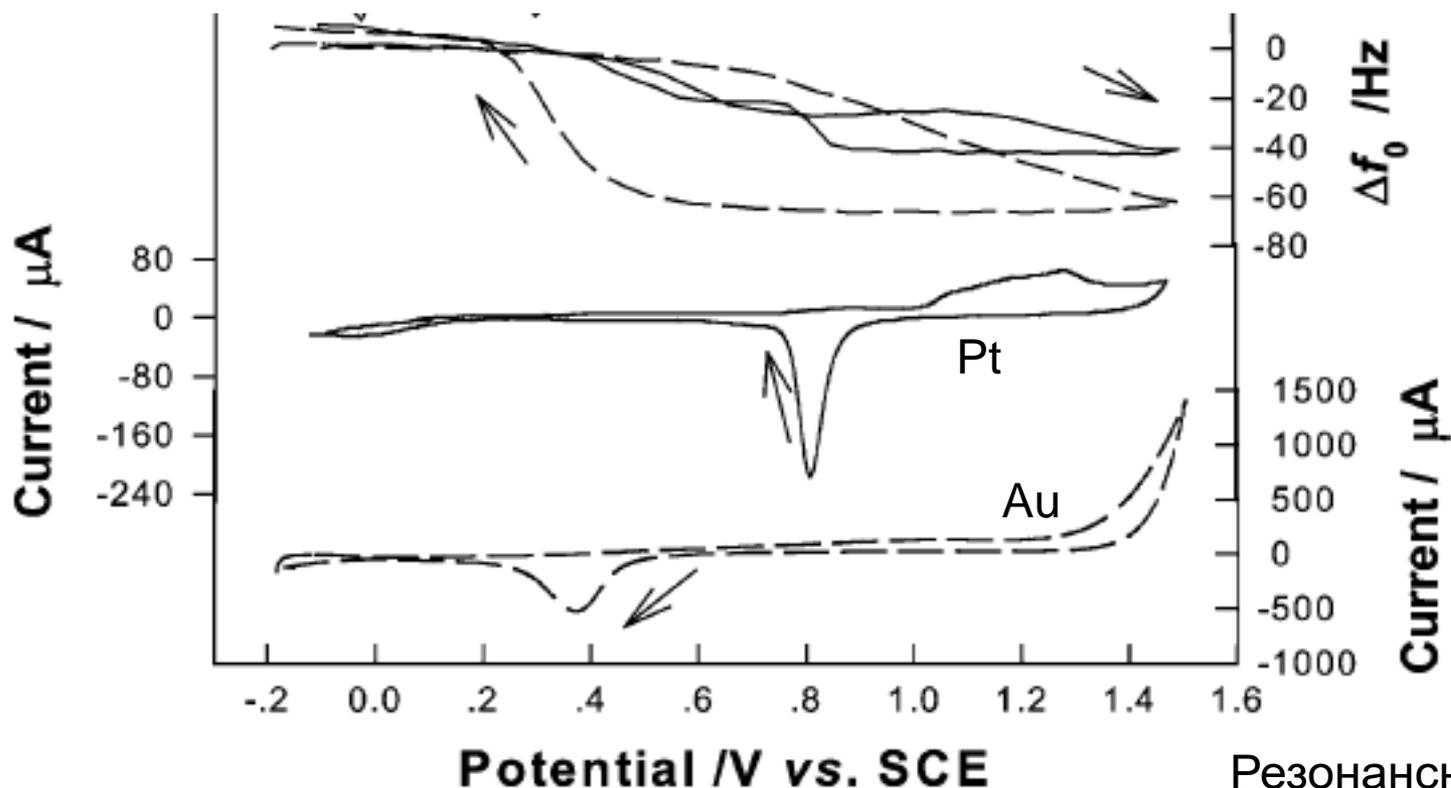
*Кварцевое микровзвешивание (EQCM)*

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

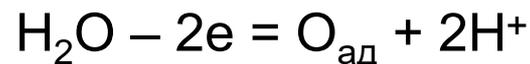
+ прямая визуализация адатомов на гранях монокристаллов

+ in situ рентгеновское рассеяние

# 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

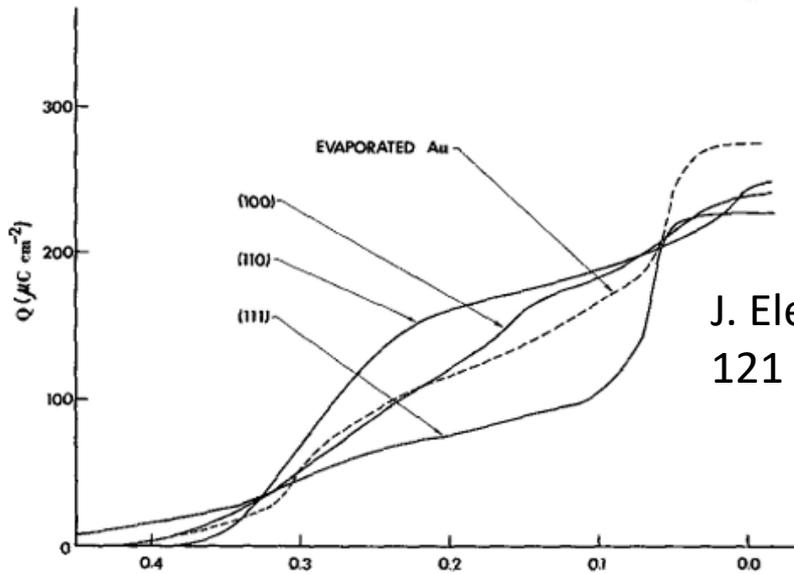
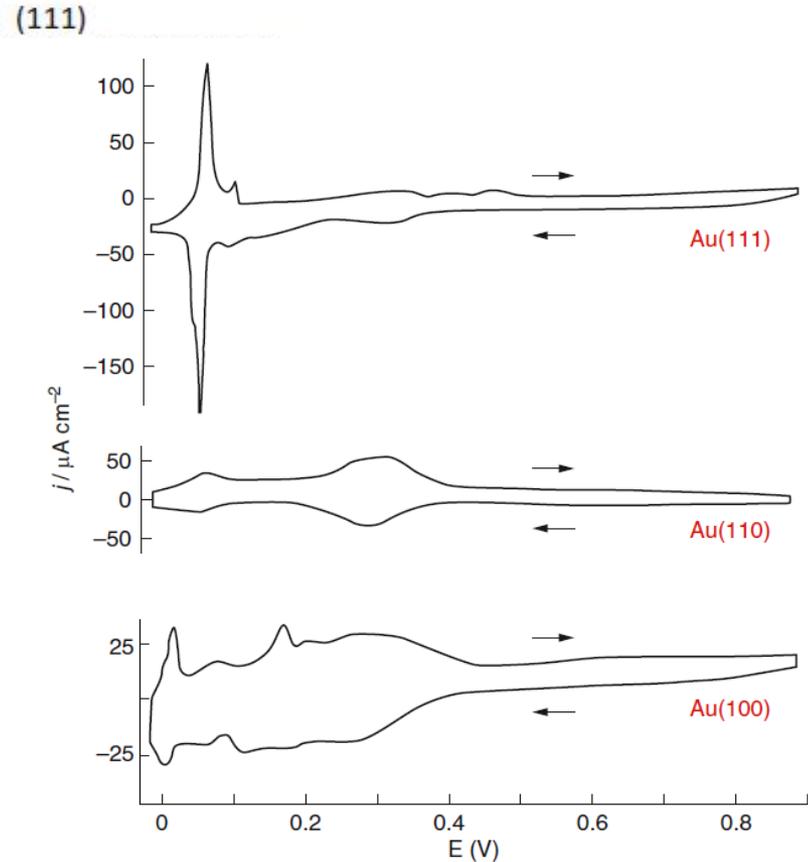
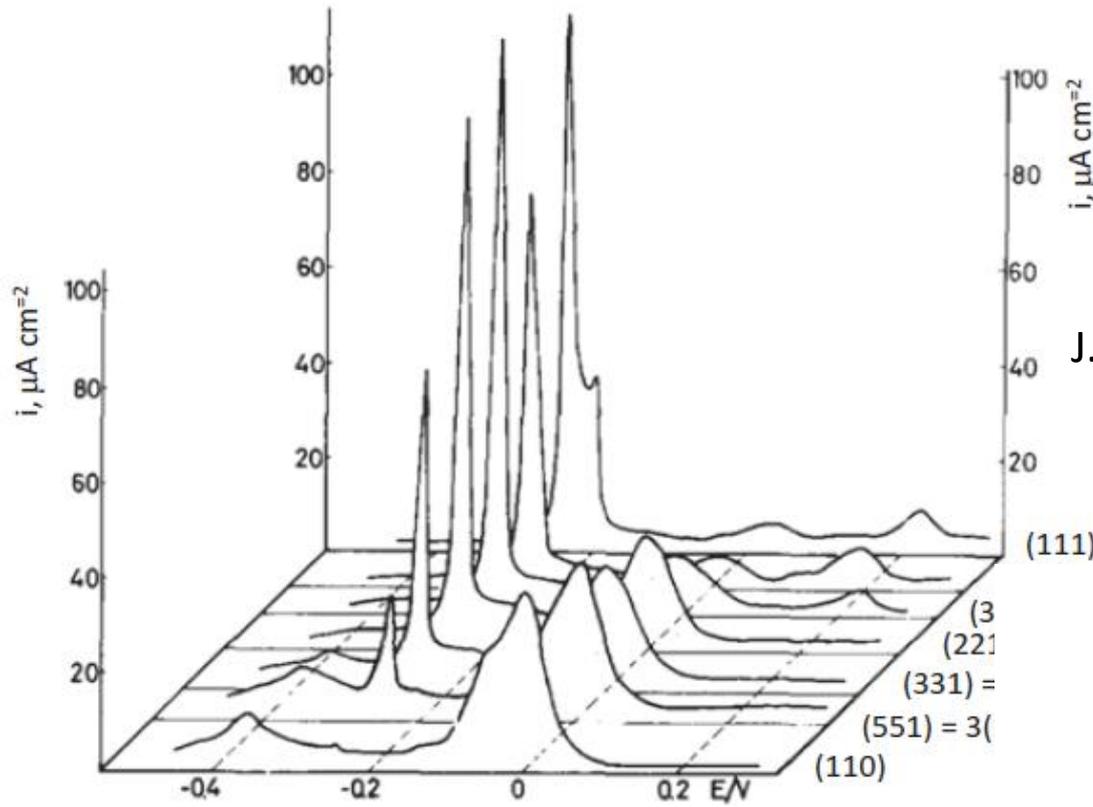


Площадь, толщина,  
плотность кварца

# Кулонометрия (в режиме вольтамперометрии)

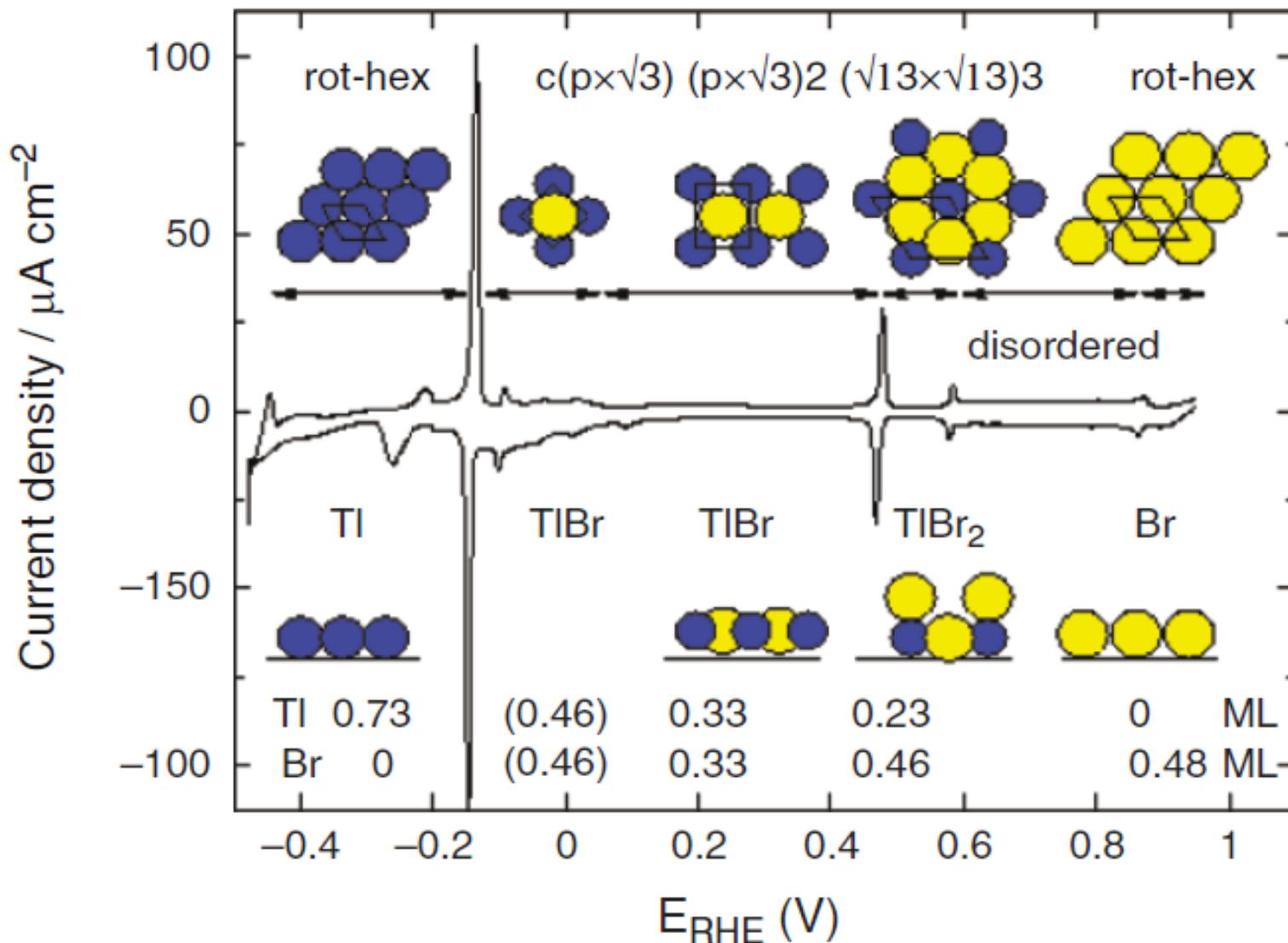
UPD Pb/Au

J. Electroanal. Chem. 171 (1984) 317

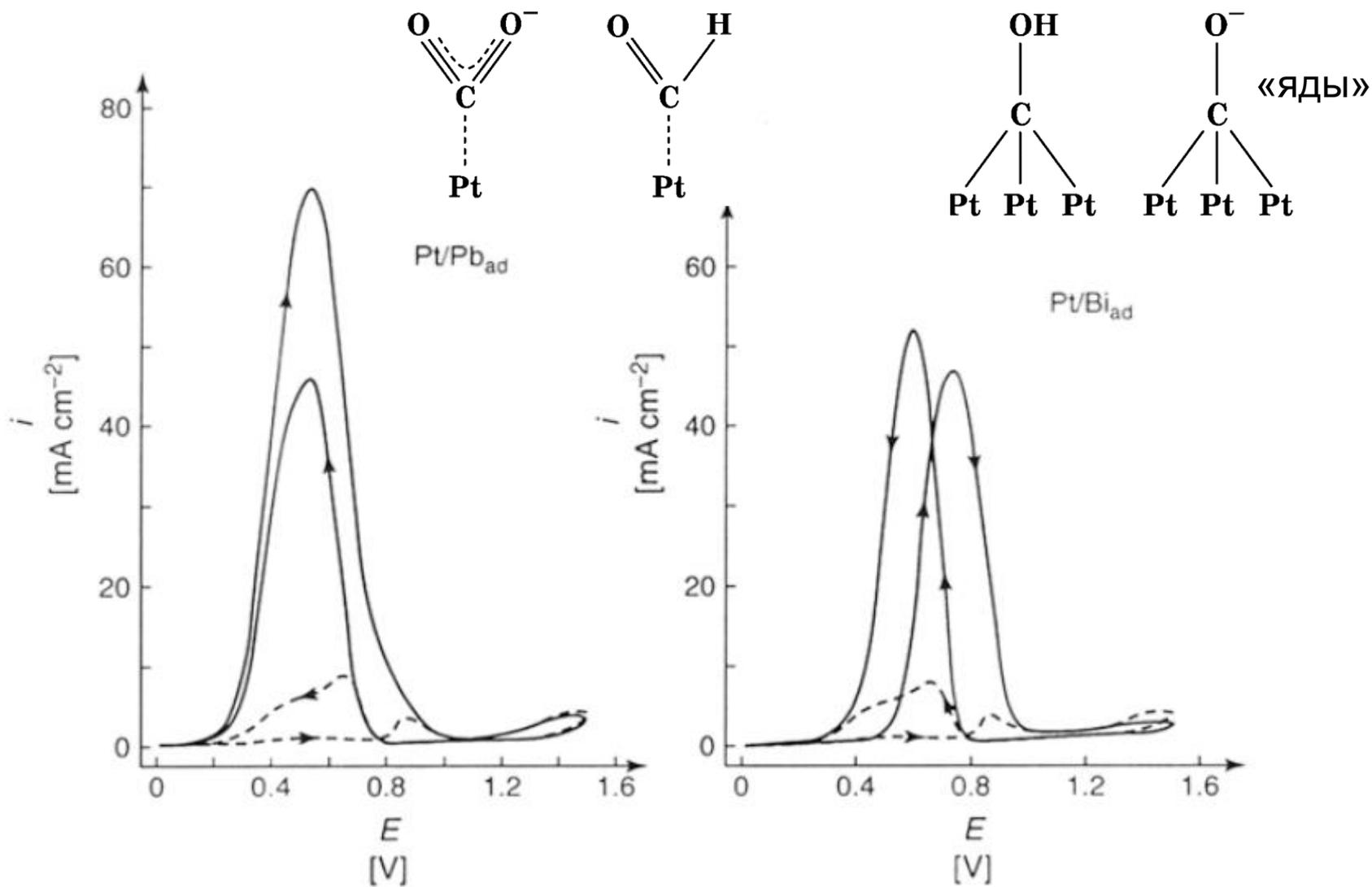


J. Electrochem.  
121 (1974) 474

# Адсорбция ионов при одновременной адсорбции атомов – двумерные солеподобные слои

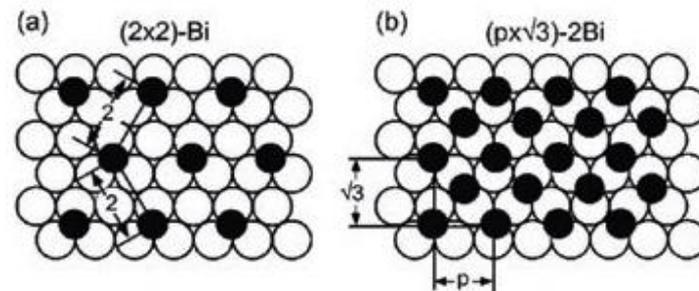
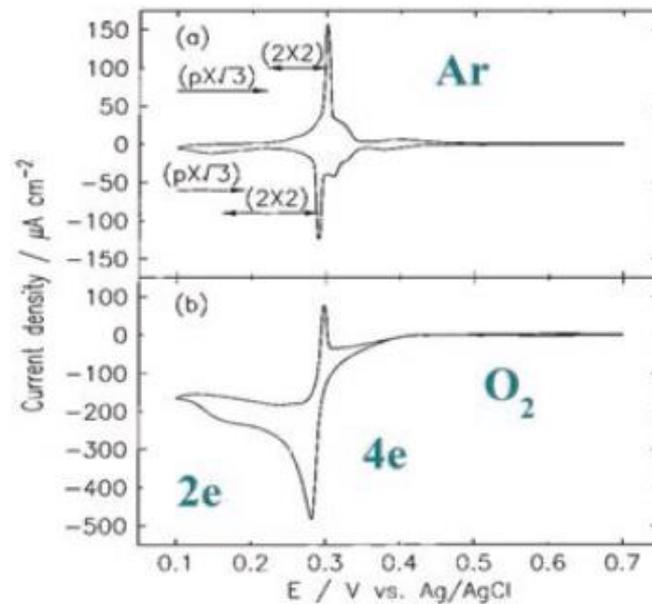
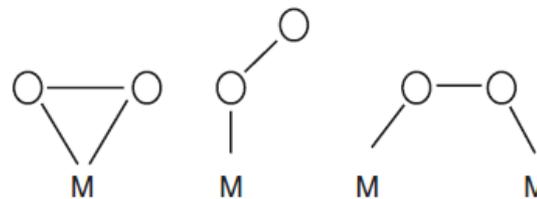
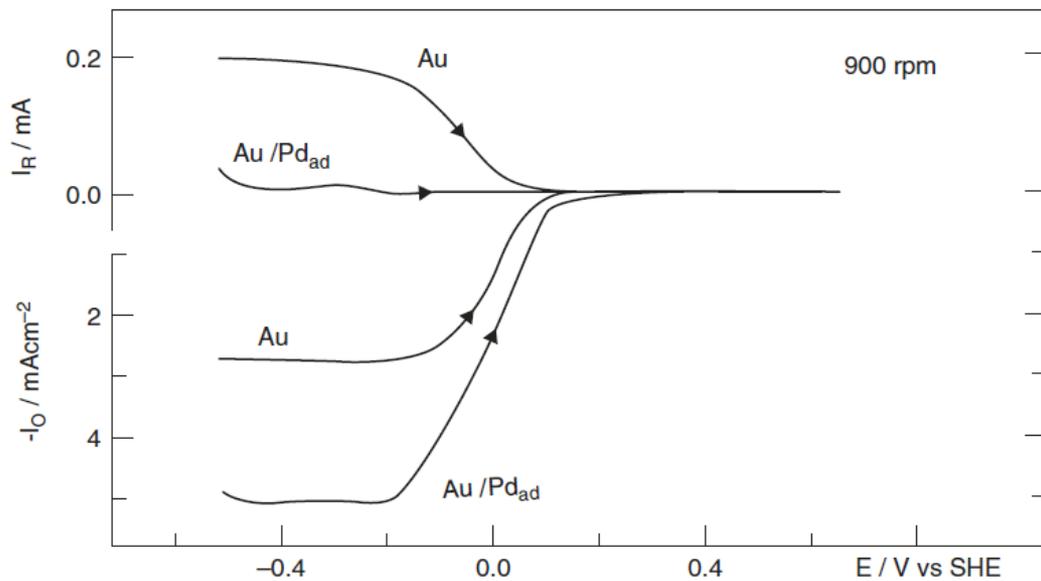
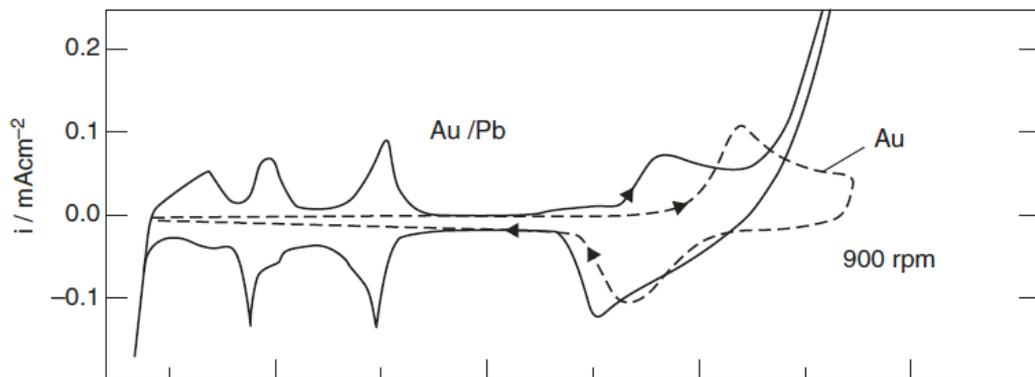


# Электродатализ адатомами – Рв и Вi на Рt, окисление НСООН («эффект третьего тела»)



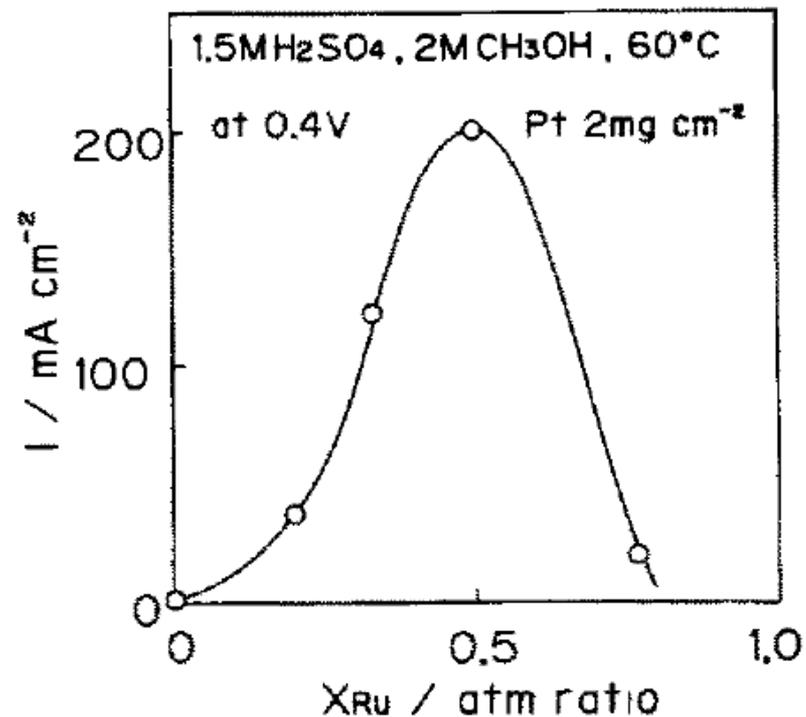
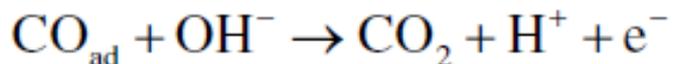
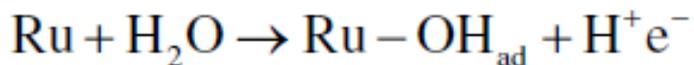
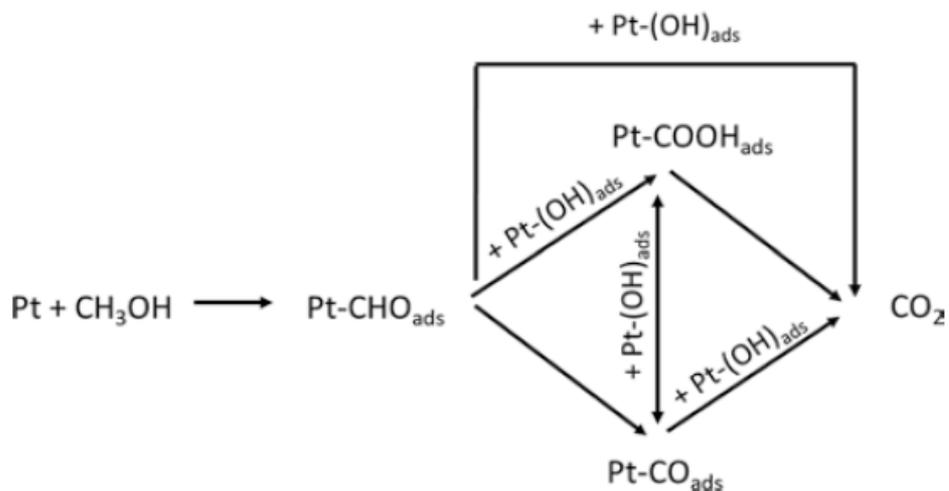
J. Electroanal. Chem. 171 (1984) 317

# Электродокаталитическое восстановление кислорода в щелочной среде



J. Phys. Chem. B 106 (2002) 3896

# Бифункциональный электрокатализ



J. Electroanal. Chem. 229 (1987) 395

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

