Электрохимия платиновых монокристаллов

Александр Руднев

Памяти Алексея Ивановича Данилова

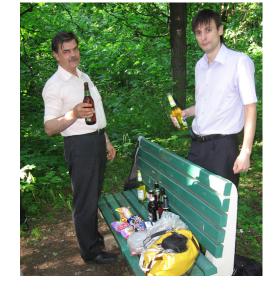
Лаборатория строения поверхностных слоев (ИФХЭ РАН)



Университет г. Аликанте (Испания)



Нескучный сад

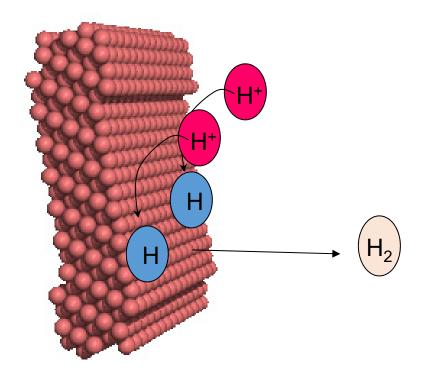


- □ электрохимия монокристаллов
- □ начальные стадии электроосаждения
- □ электрокатализ
- □ зондовая сканирующая микроскопия

Содержание

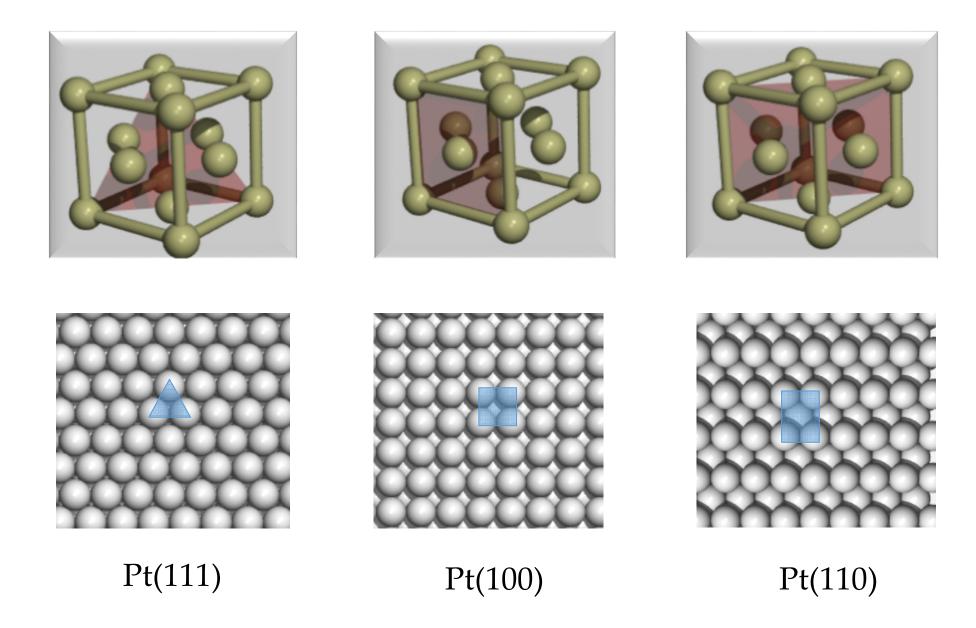
- о Введение: монокристаллические электроды
- о Электросорбция и нуклеация меди на Pt(111): активные центры
- о Электросорбция меди на степенчатых гранях
- о Восстановление нитрата на Pt(111)/Cu
- о Заключение

Почему монокристаллы?



Большинство электрохимических реакций происходят с образованием адсорбированных интермедиатов. Энергия адсорбции сильно зависит от геометрии адсорбционного места, что влияет на энергию активации и скорость реакции.

Базисные грани решетки ГЦК: Pt(hkl)

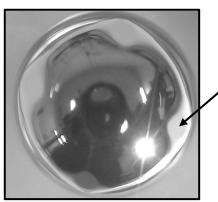


Изготовление Pt(hkl) по методу Клавилье

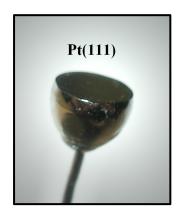
монокристаллическая бусинка Pt

электрод с рабочей гранью (111)

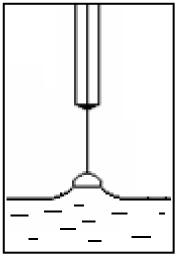




фасетка (111)



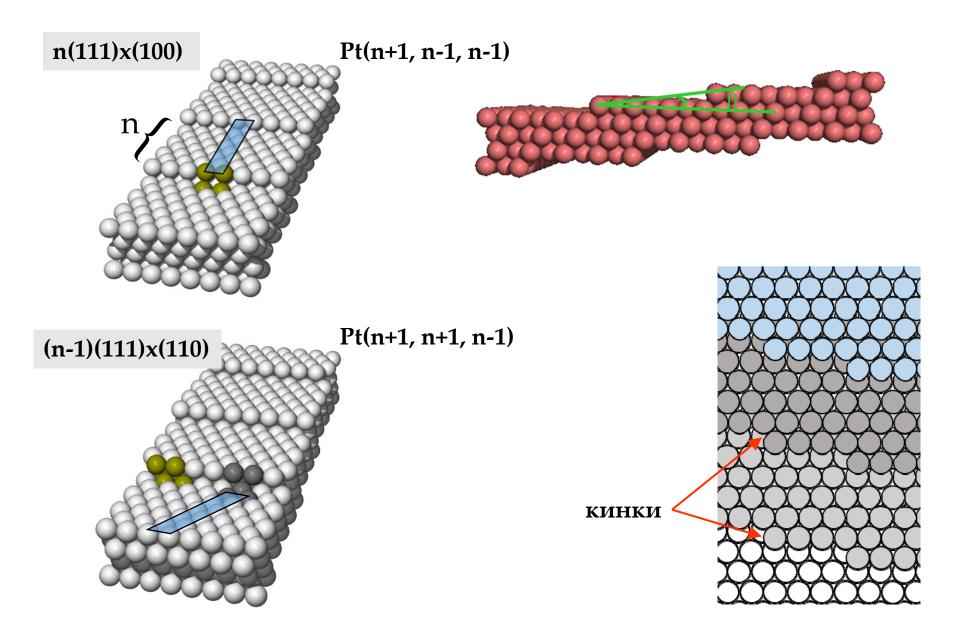




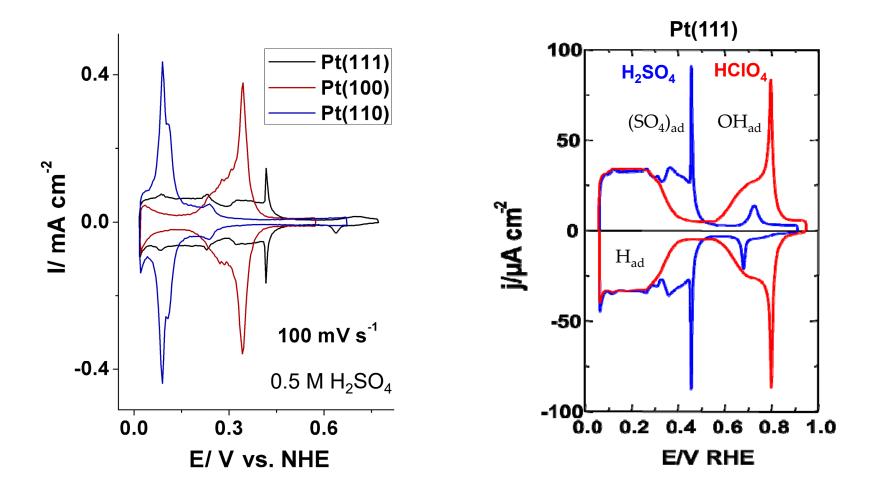
электрохимия «в мениске»

- J. Clavilier et al.
- J. Electroanal. Chem., 107 (1980) 205
- J. Electroanal. Chem., 205 (1986) 267

Ступенчатые и кинкованные грани Pt(hkl)



Вольтамперометрия Pt(hkl): "finger print"



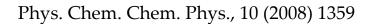
Циклическая вольтамперометрия – чувствительный метод для характеризации электродов Pt(hkl)

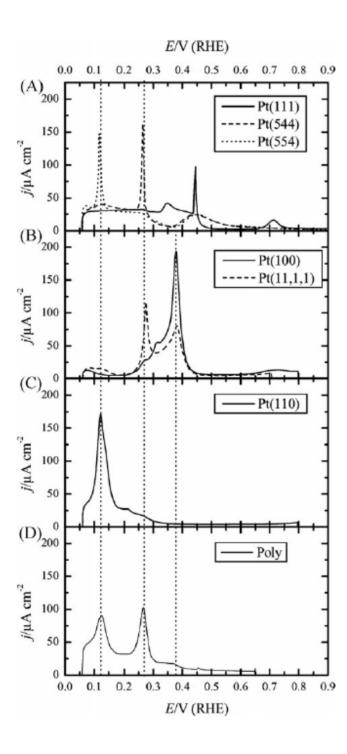
J. Clavilier et al.

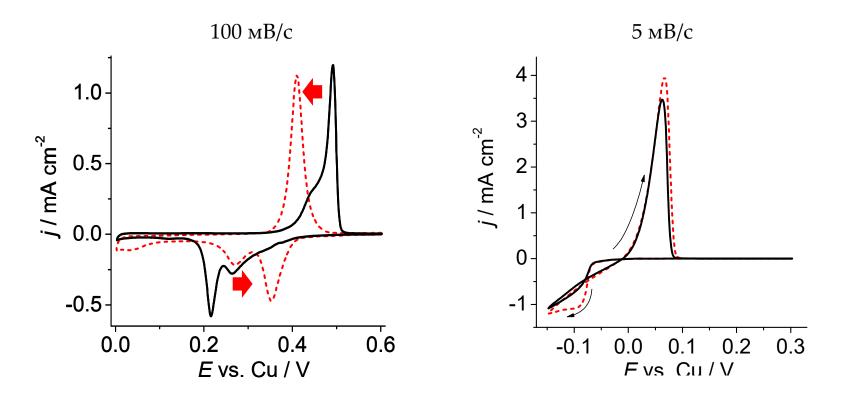
Pt(hkl) vs. Pt-poly



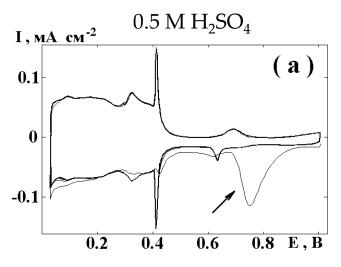
J. Solla-Gullon, P. Rodriguez, E. Herrero, A. Aldaz, J.M. Feliu



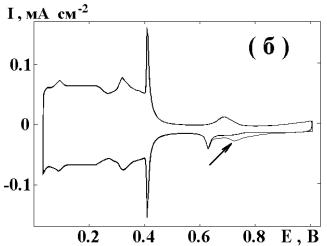




 $0.5~\mathrm{M}~\mathrm{H_2SO_4}$ + $10~\mathrm{mM}~\mathrm{CuSO_4}$

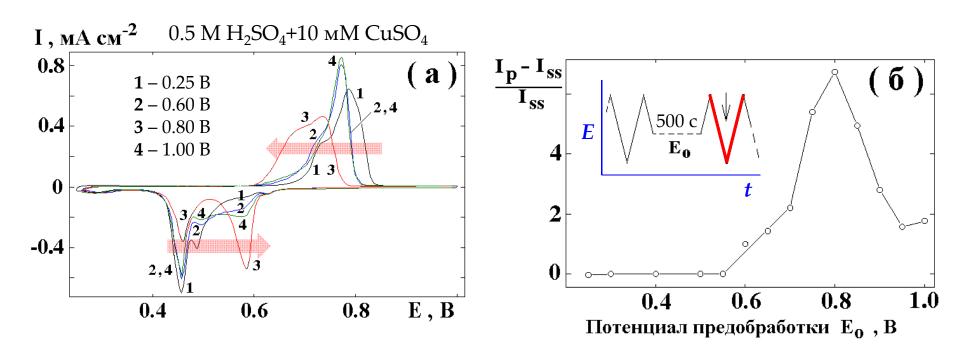


после отжига, мениск – при 1.0 В $\theta_{_{\text{КИСЛ}}} \sim 0.2 \ \text{монослоя}$



после длительной выдержки при 1.0 В $\theta_{\text{кисл}} \sim 0.02 \; \text{монослоя}$

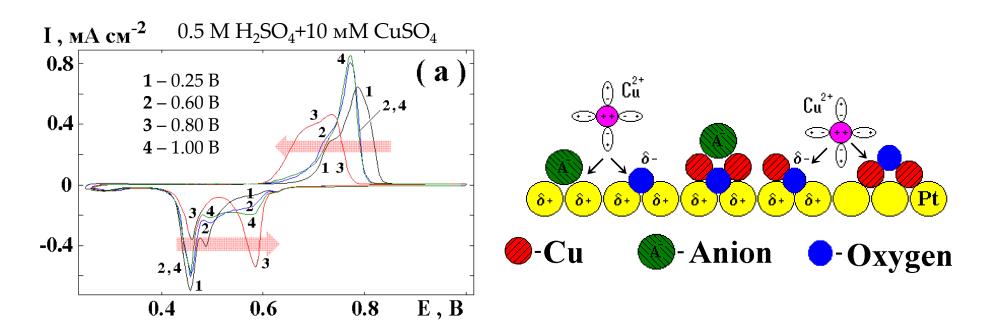
A.I. Danilov et al., Electrochim. Acta, 46 (2001) 3137



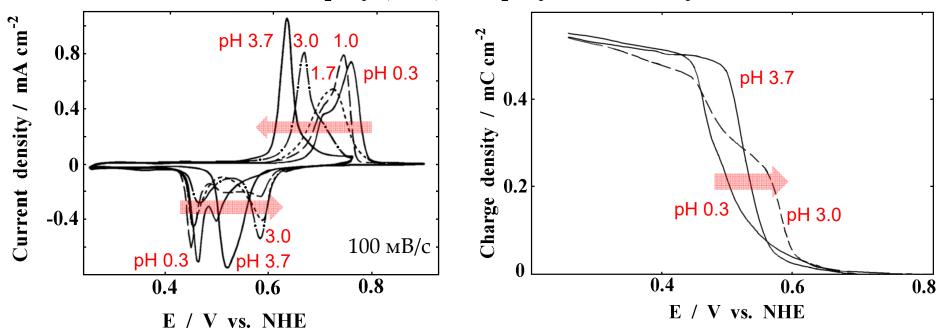
Степень активации A = $(I_p - I_{ss})/I_{ss}$

 $\rm I_p$ – высота катодного пика при 0.59 В после «активации»

 $I_{\rm ss}$ – высота катодного пика при 0.59 В в стационарных условиях

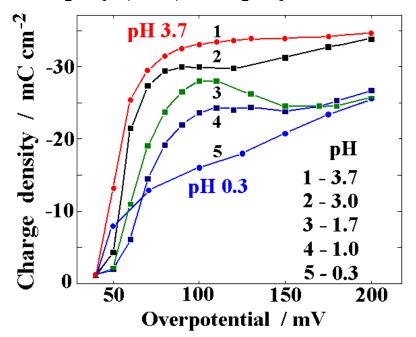


x M H₂SO₄+ (0.5-х) M Na₂SO₄ +10 мМ CuSO₄

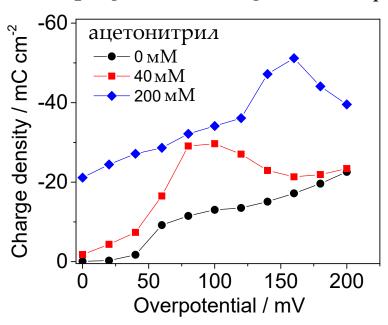


Увеличение pH → ускорение адсорбции и десорбции меди

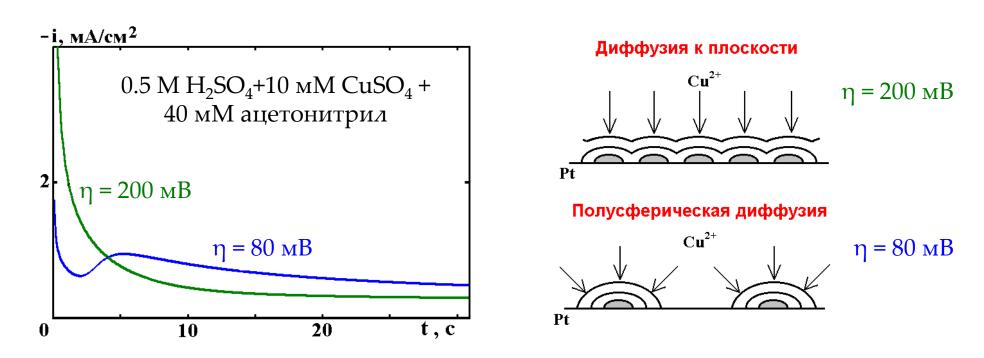
x M H₂SO₄+ (0.5-х) M Na₂SO₄ +10 мМ CuSO₄



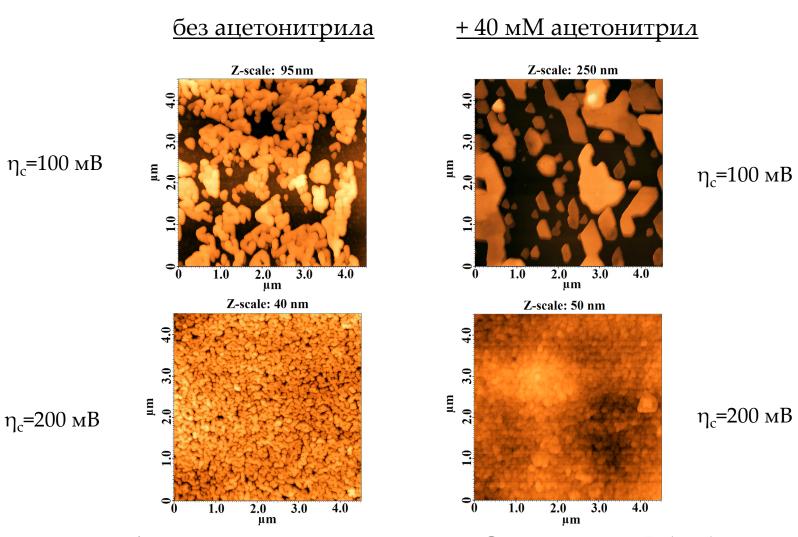
 $0.5 \, \mathrm{M} \, \mathrm{H}_2 \mathrm{SO}_4$ + $10 \, \mathrm{MM} \, \mathrm{CuSO}_4$ + ацетонитрил



Увеличение рН → ускорение осаждения меди

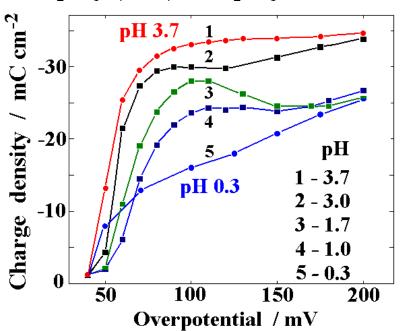


В растворе с ацетонитрилом <u>при малых η</u> образуется меньше зародышей (большее расстояние между ними), и перекрывание диффузионных зон происходит позже, чем в чистом сульфатном растворе.

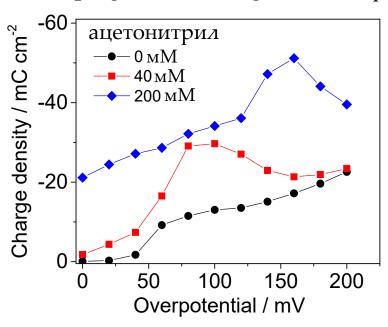


Атомно-силовая микроскопия Cu осадков на Pt(111)

x M H₂SO₄+ (0.5-х) M Na₂SO₄ +10 мМ CuSO₄

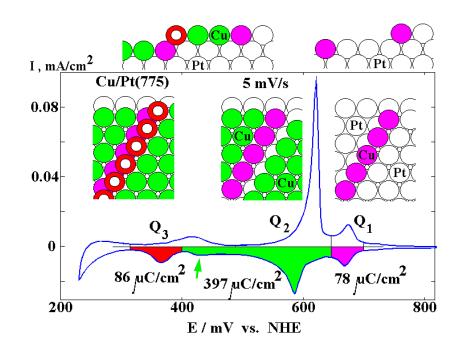


 $0.5 \, \mathrm{M} \, \mathrm{H}_2 \mathrm{SO}_4$ + $10 \, \mathrm{MM} \, \mathrm{CuSO}_4$ + ацетонитрил



Максимальная скорость роста осадка соответствует оптимальному числу зародышей и оптимальному расстоянию между ними в условиях смешанной кинетики "диффузия + перенос заряда".

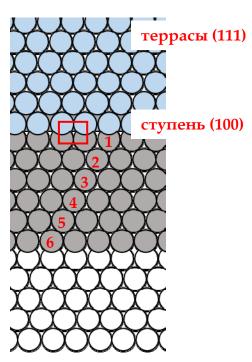
Pt(775) **Pt(554)** (10, 10, 8) геррасы (111)

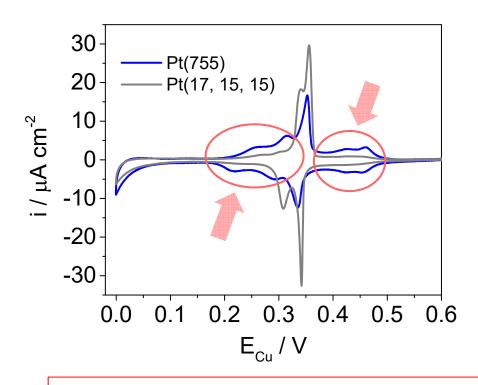


$$(Q_1+Q_2) \approx n Q_1 \approx n Q_3$$

$$n = 6$$
 для $Pt(775)$, $n = 9$ для $Pt(554)$

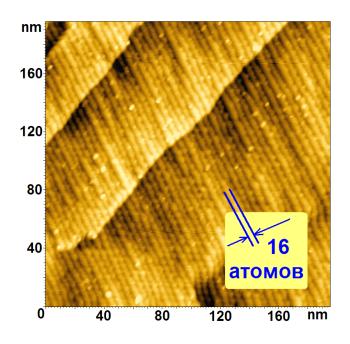
Pt(755)

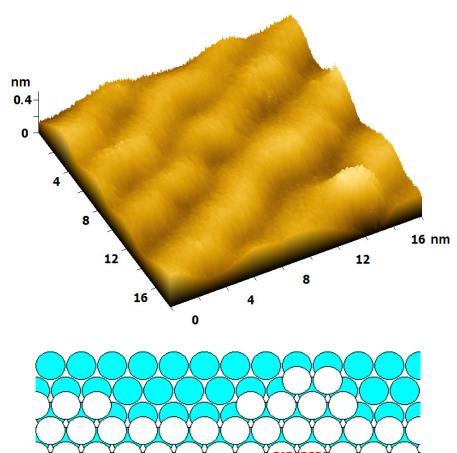


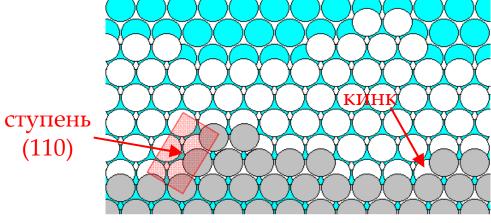


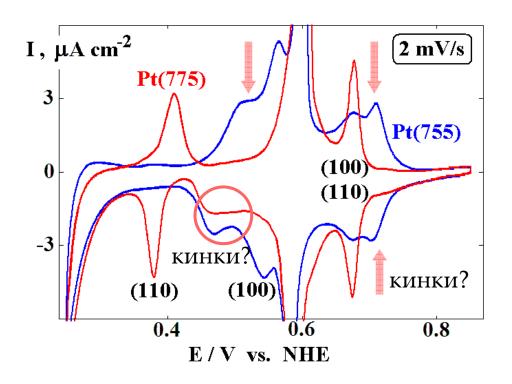
несколько пиков – дополнительные типы адсорбционных мест

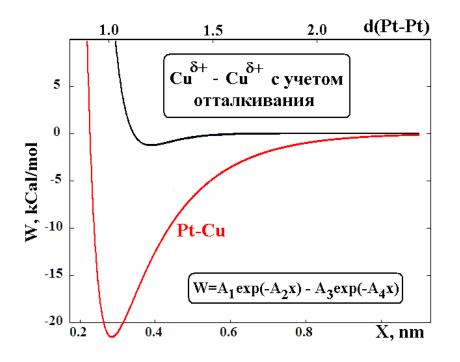
In situ CTM-изображение Pt(17,15,15)











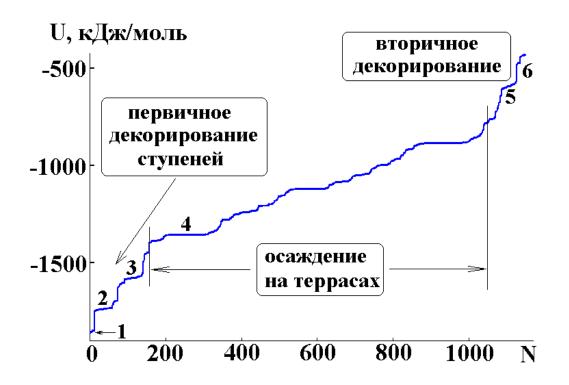
$$W_j = \sum_k W(Cu_j - Pt_k)$$

Квантово-химические расчеты (DFT) (Ренат Назмутдинов):

- энергия взаимодействия между атомами описывается набором парных потенциалов.

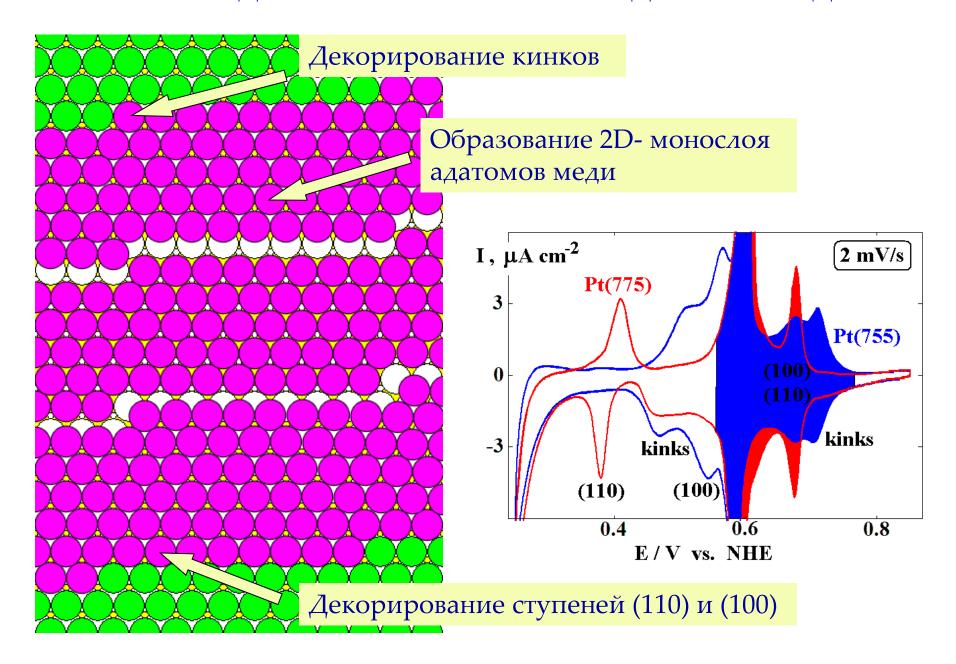
Модельная подложка: 40х40х6 атомов Pt

$$W_{j} = \sum_{k} W(Cu_{j} - Pt_{k}) + \sum_{m} W(Cu_{j} - Cu_{m})$$

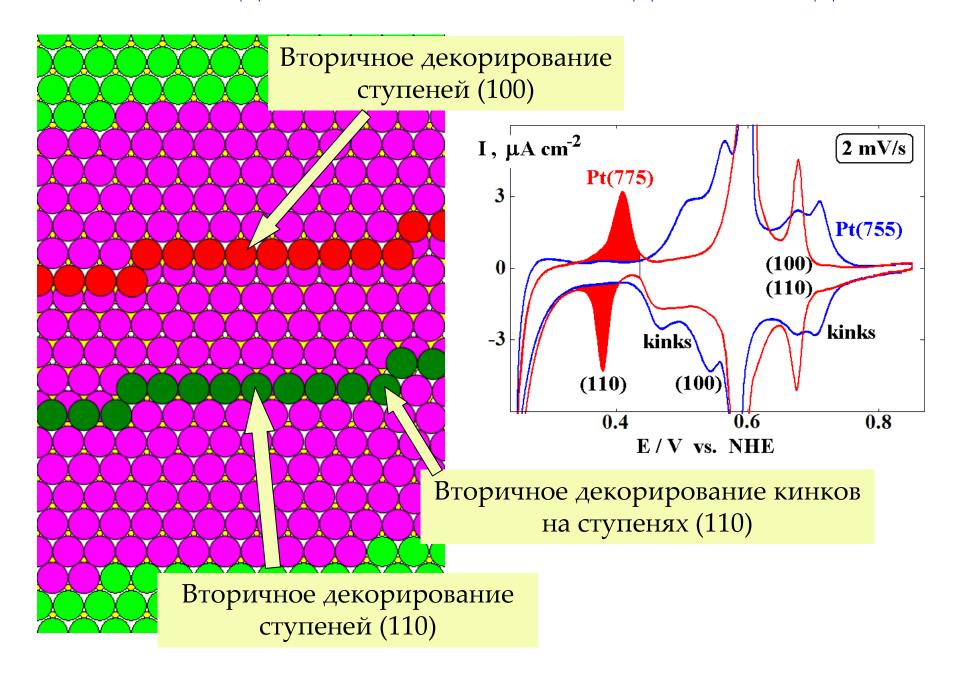


Последовательность UPD меди

Последовательность осаждения меди



Последовательность осаждения меди



Электрохимическое восстановление нитрата на Pt(111) /Cu_{ad}

$$NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO_{ad} \rightarrow HNO_{ad} \rightarrow H_2NO_{ad} \rightarrow NH_4^+$$
 (продукты NH_2OH , N_2O , NH_4^+ и др.)

Dima et al., J. Electroanal. Chem., 554–555 (2003) 15 Beltramo et al., Langmuir, 19 (2003) 8907

Pt(100); Pt[n(100)x(110)]; наночастицы

Russ. J. Electrochem., 45 (2009) 1052

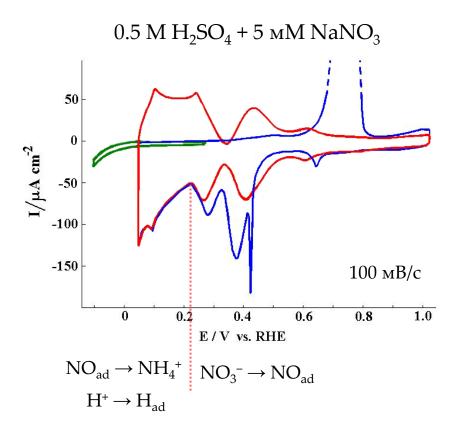
Russ. J. Electrochem., 48 (2012) 302

Russ. J. Electrochem., 49 (2013) 285

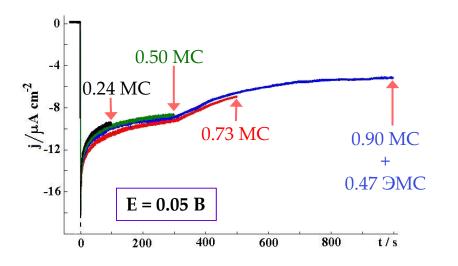
Russ. J. Electrochem., 50 (2014) 370

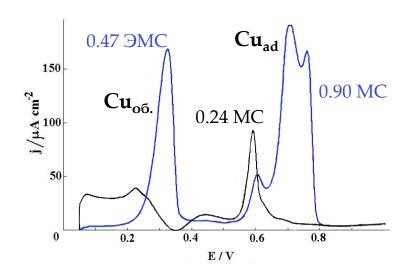


Электрохимическое восстановление нитрата на Pt(111) /Cu_{ad}



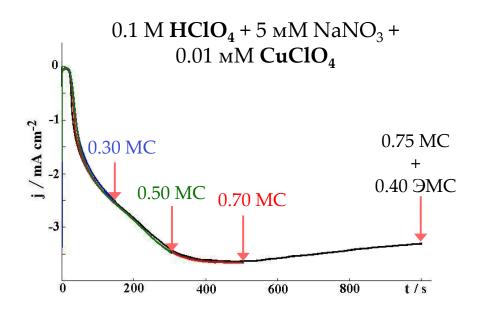
 $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 5 \text{ MM NaNO}_3 + 0.01 \text{ MM CuSO}_4$

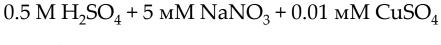


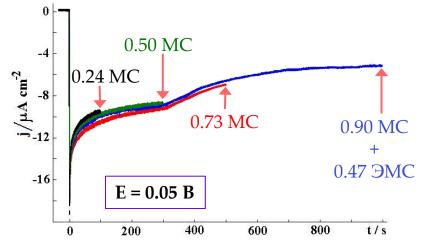


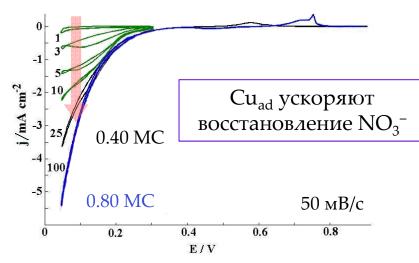
E.B. Molodkina et al., Electrochim. Acta, 56 (2010) 154

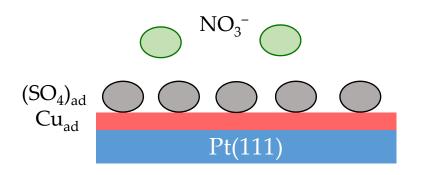
Электрохимическое восстановление нитрата на Pt(111) /Cu_{ad}











Wieckowski et al., J. Electroanal. Chem. 330 (1992) 453

Взаключение

- Модифицирование поверхности электродов наноразмерными объектами уже стало одним из основных направлений развития электрохимической нанотехнологии – например, в электрокатализе.
- Начальные стадии электросорбции и нуклеации металла могут диктовать структуру и свойства осажденного слоя и скорость осаждения.
- о Адсорбция ионов электролита на поверхности электрода может существенно влиять на электрокаталитический процесс.

