Электрохимия платиновых монокристаллов

Александр Руднев

Памяти Алексея Ивановича Данилова

Фрумкинские чтения МГУ 2016

Лаборатория строения поверхностных слоев (ИФХЭРАН)



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)













Pt(111)

Pt(100)

Pt(110)

Изготовление Pt(hkl) по методу Клавилье



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 М H₂SO₄+10 мМ CuSO₄

Rudnev et al. Electrocatalysis, 6 (2015) 42



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»

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

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





Увеличение pH → ускорение адсорбции и десорбции меди

A.I. Danilov et al., Electrochim. Acta, 50 (2005) 5032



Увеличение pH → ускорение осаждения меди

A.I. Danilov et al., Electrochim. Acta, 50 (2005) 5032

A.V. Rudnev et al., Russ. J. Electrochem., 42 (2006) 381



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.

A.V. Rudnev et al., Russ. J. Electrochem., 42 (2006) 381





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

A.I. Danilov et al., Electrochim. Acta, 50 (2005) 5032 A.V. Rudnev et al., Russ. J. Electrochem., 42 (2006) 381





(Q₁+Q₂) ≈ n Q₁ ≈ n Q₃ n = 6 для Pt(775), n = 9 для Pt(554)

A.I. Danilov et al., Electrochim. Acta, 50 (2005) 5032

Pt(755)



A.I. Danilov et al., Russ. J. Electrochem., 44 (2008) 697





A.I. Danilov et al., Russ. J. Electrochem., 44 (2008) 697



- энергия взаимодействия между атомами описывается набором

Модельная подложка: 40х40х6 атомов Pt (100)(110)



Последовательность UPD меди

A.I. Danilov et al., Russ. J. Electrochem., 44 (2008) 697

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 NH₂OH, N₂O, NH₄⁺ 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 M H₂SO₄ + 5 мМ NaNO₃



0.5 M H₂SO₄ + 5 мМ NaNO₃ + 0.01 мМ CuSO₄



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

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



В заключение

- 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.
- Адсорбция ионов электролита на поверхности электрода может существенно влиять на электрокаталитический процесс.

