

Строение заряженных межфазных границ и адсорбция с переносом заряда

Зачем все это нужно

Термодинамические аспекты

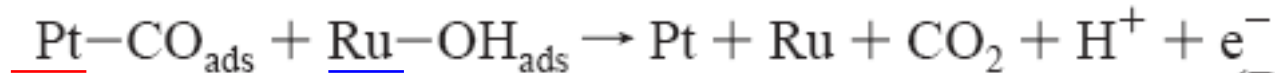
Соадсорбция и адсорбционные подрешетки

Явление *underpotential deposition*. Перенос заряда.

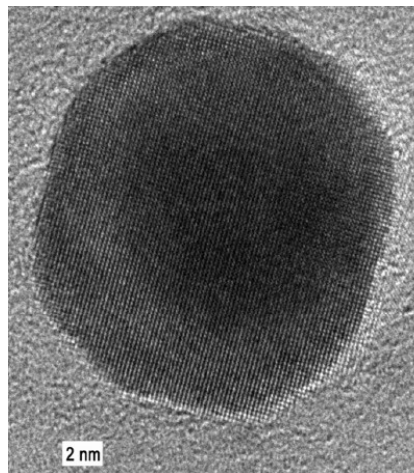
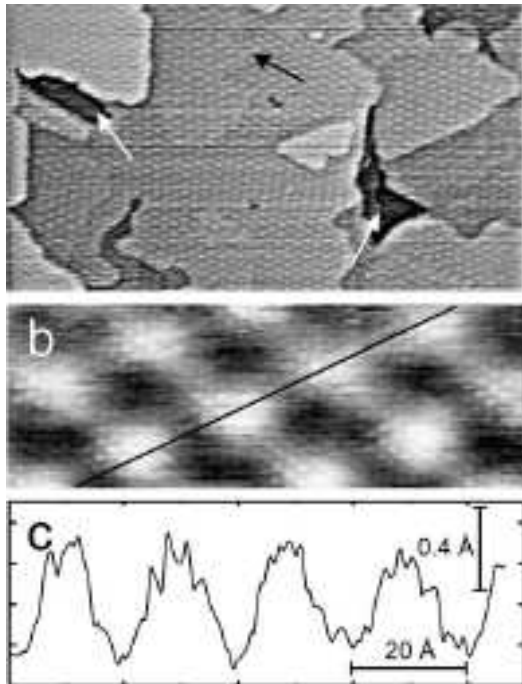
Уточнение смысла параметров изотерм адсорбции.

Зачем все это нужно

1. Катализ (гетерогенный и медиаторный)



2. Технологии (квази)двумерных систем



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

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

3. Начальные стадии осаждения фазовых островков и пленок

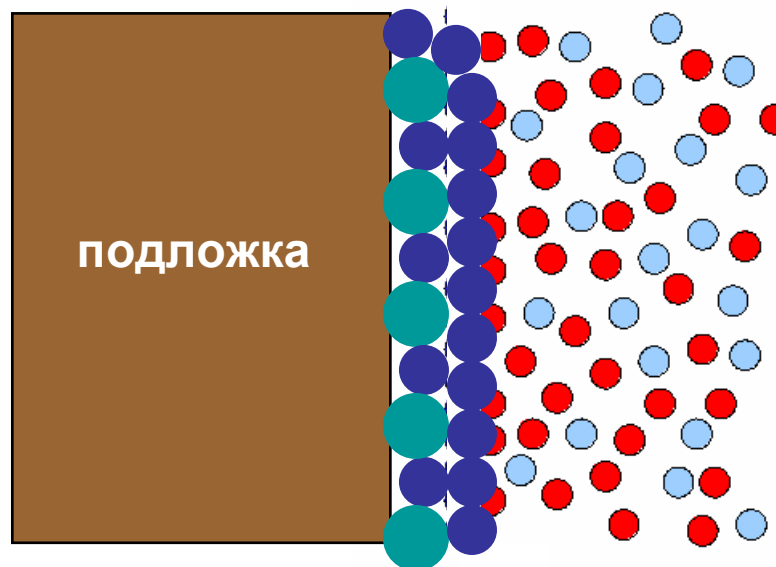
Адсорбаты – «строительные блоки»,
нужно знать как повлиять на размер
и концентрацию «блоков» (островков).

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

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

Оценки:

- заряд, связанный с ионной адсорбцией, в реальных системах может достигать 30 мкКл/см²;

- полный заряд, связанный с хемосорбцией, может изменяться на 200-400 мкКл/см²



Изменение состава раствора в результате формирования адсорбционного слоя на 1 см² истинной поверхности не превышает 1 наномоля

*Метод
радиоактивных
индикаторов*



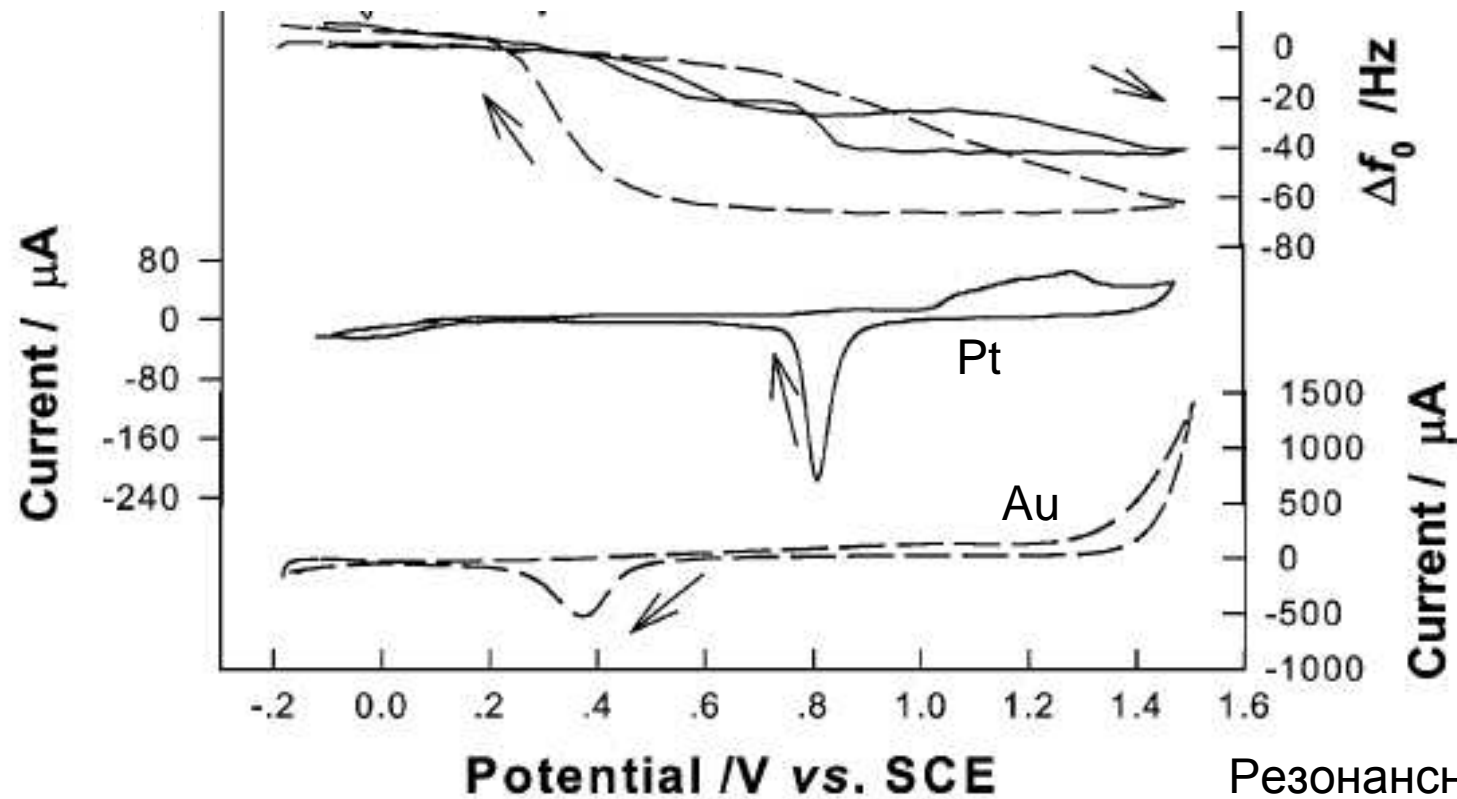
Прямое определение адсорбции возможно на материалах с развитой поверхностью из малого объема раствора

титрование

спектрофотометрия

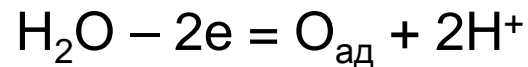
электропроводность

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



Резонансная частота
исходного кварца

Адсорбция кислорода с переносом заряда:

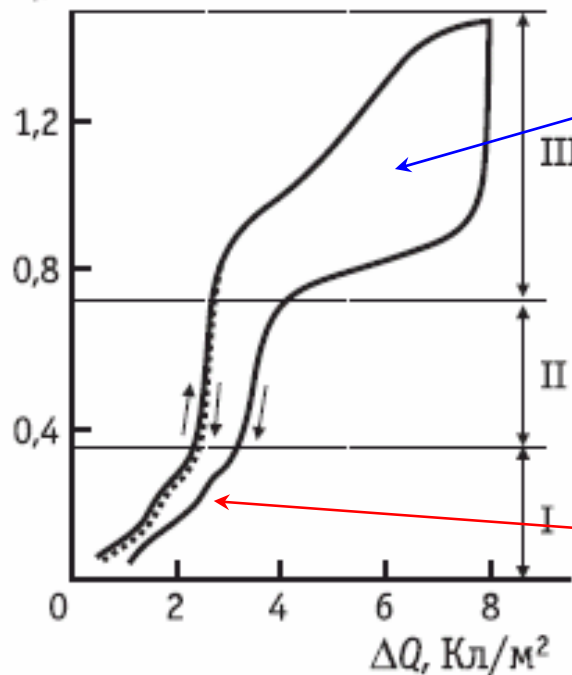


$$\Delta f_0 = f_0(m + \Delta m) - f_0(m) = - \left(\frac{f_0(m)}{Ax_q \rho_q} \right) \Delta m$$

Площадь, толщина, 5
плотность кварца

Кривая заряжения

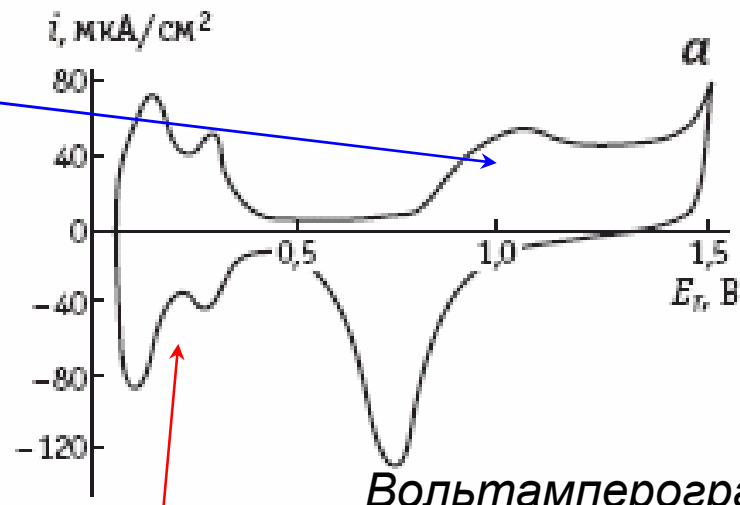
$E_r, \text{В}$



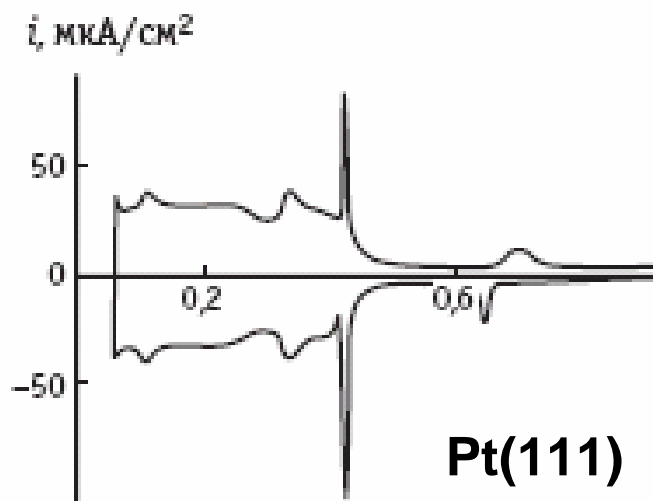
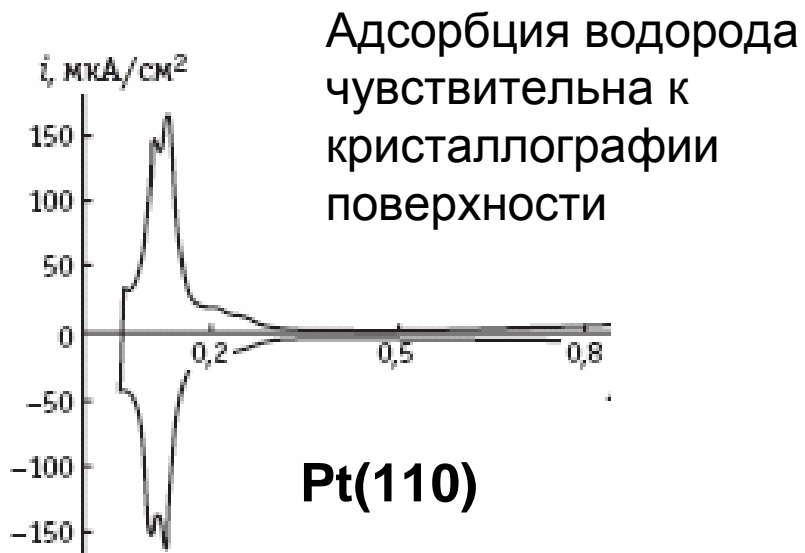
Платиновый электрод

Адсорбция кислорода

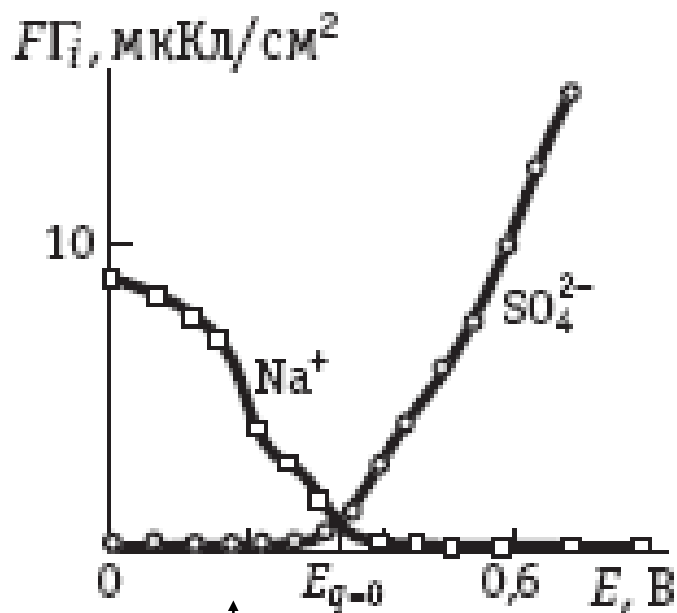
Адсорбция водорода



Вольтамперограмма (заряд ΔQ можно рассчитать по площади под кривой)



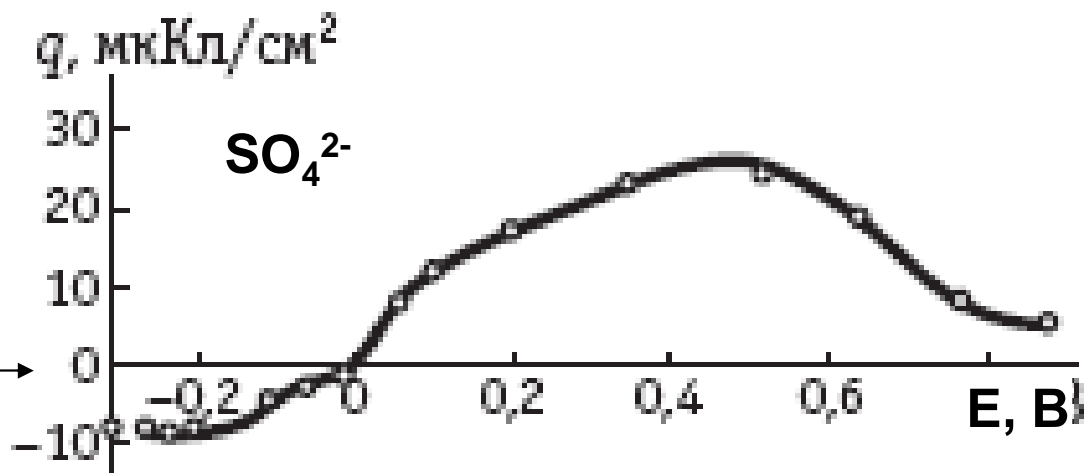
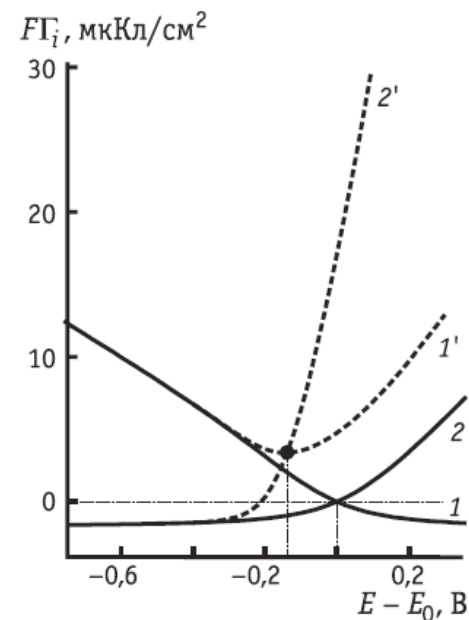
Адсорбция ионов (свободный заряд) при одновременной адсорбции атомов



Метод радиоактивных индикаторов

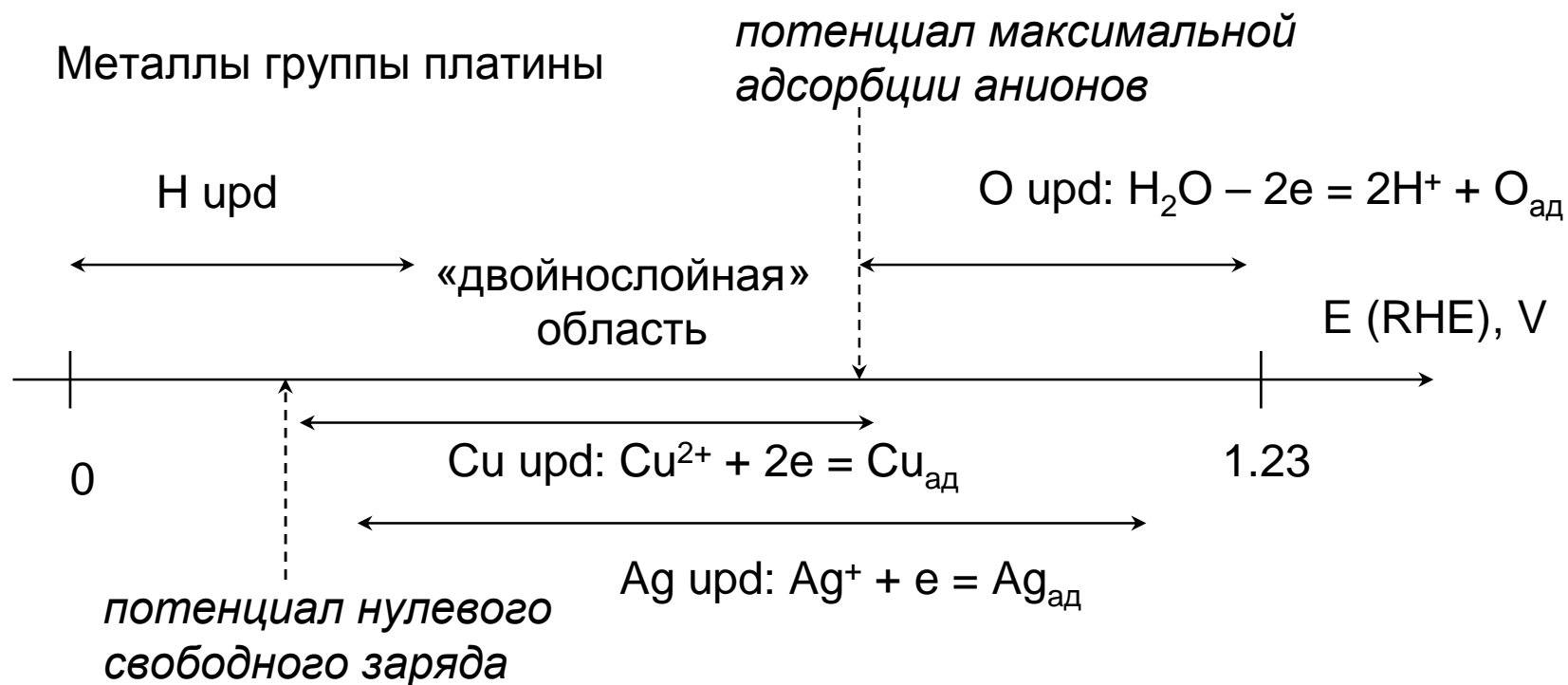
Адсорбционный метод

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

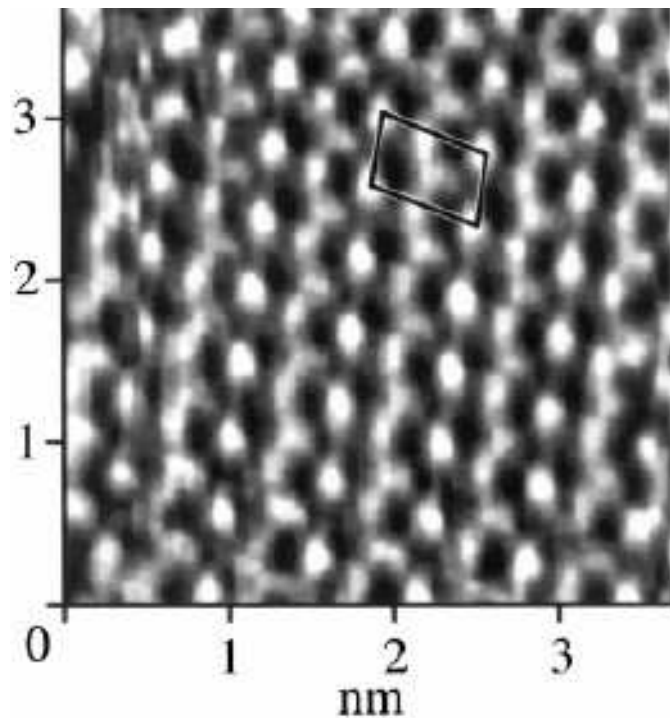


Совершенно поляризуемые электроды - соадсорбция

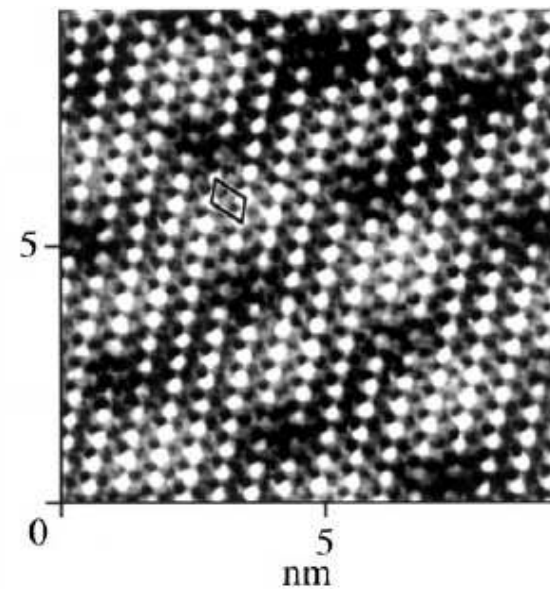
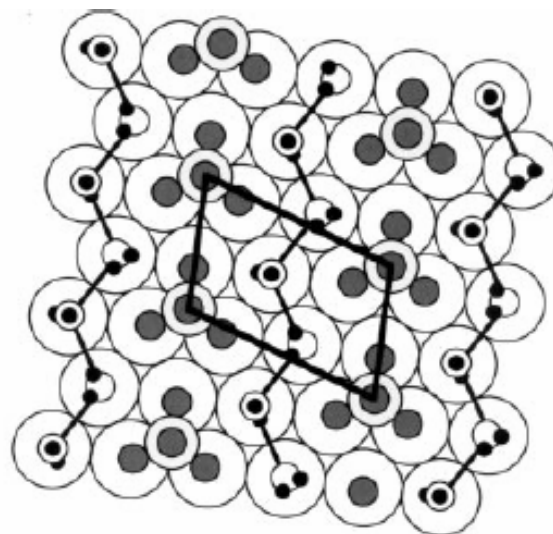
Underpotential deposition (upd) – образование адатомов при потенциалах положительнее равновесного



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

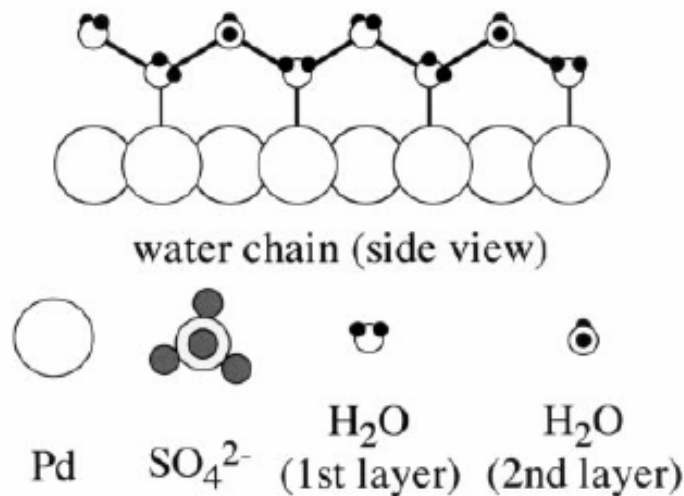
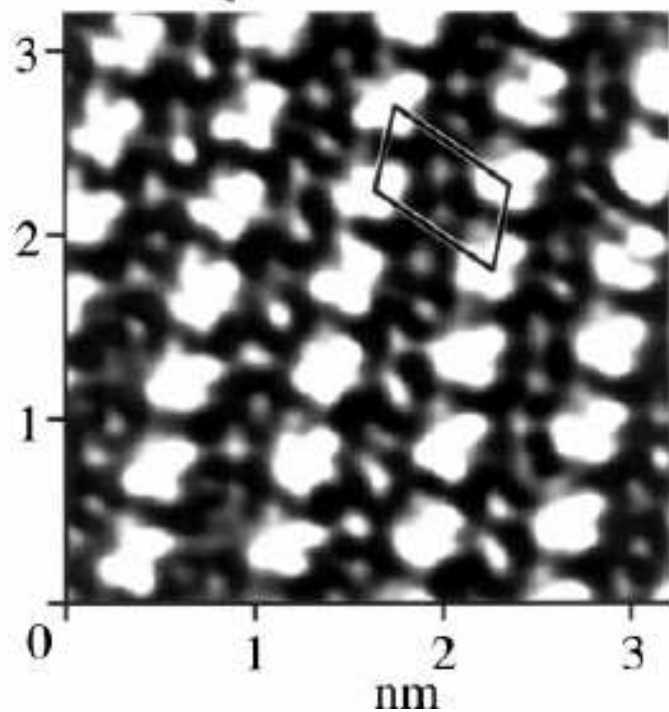


Pd(111)



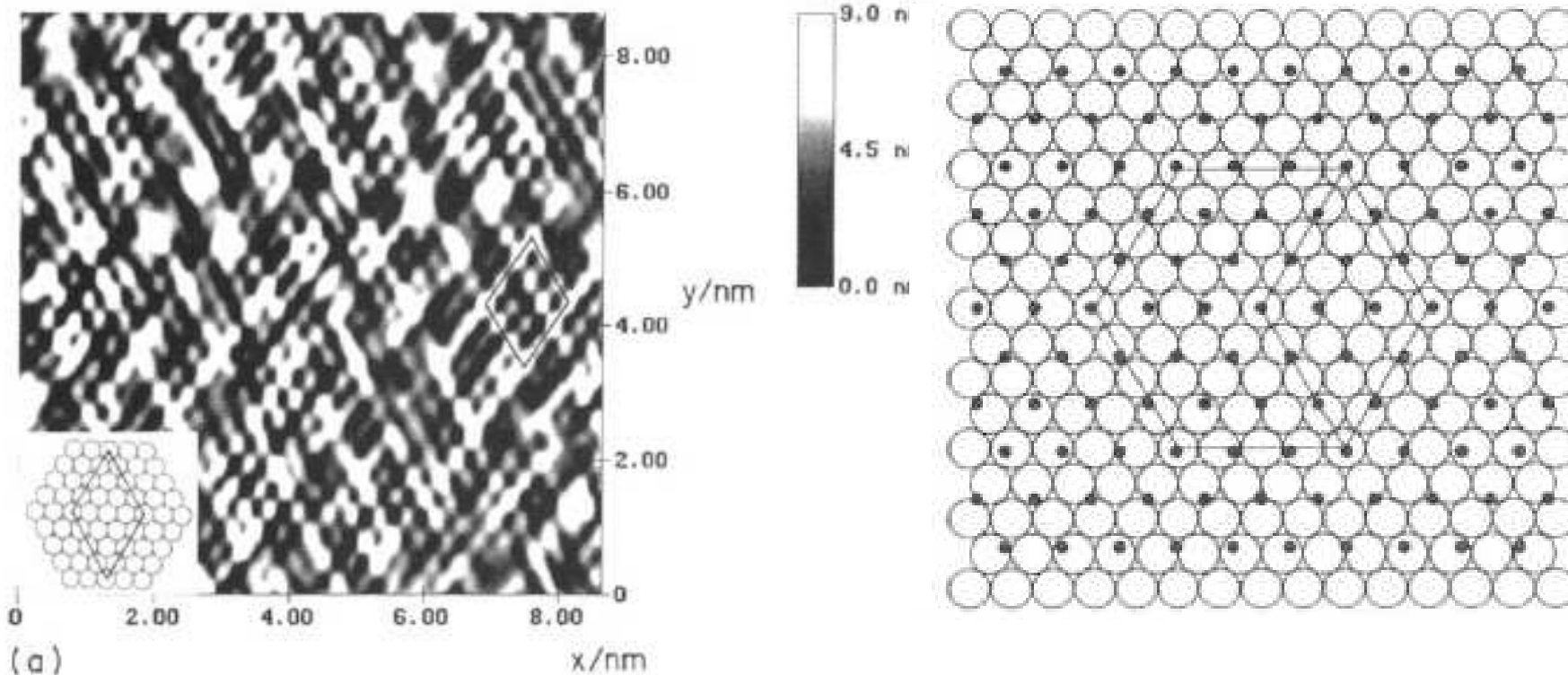
Си - полислой

**Commensurated
adlayer**



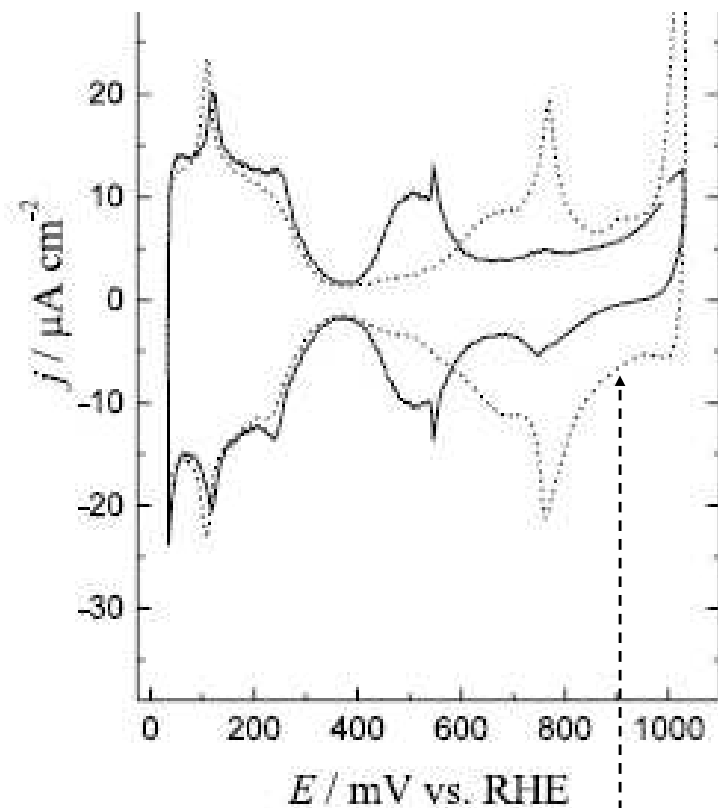
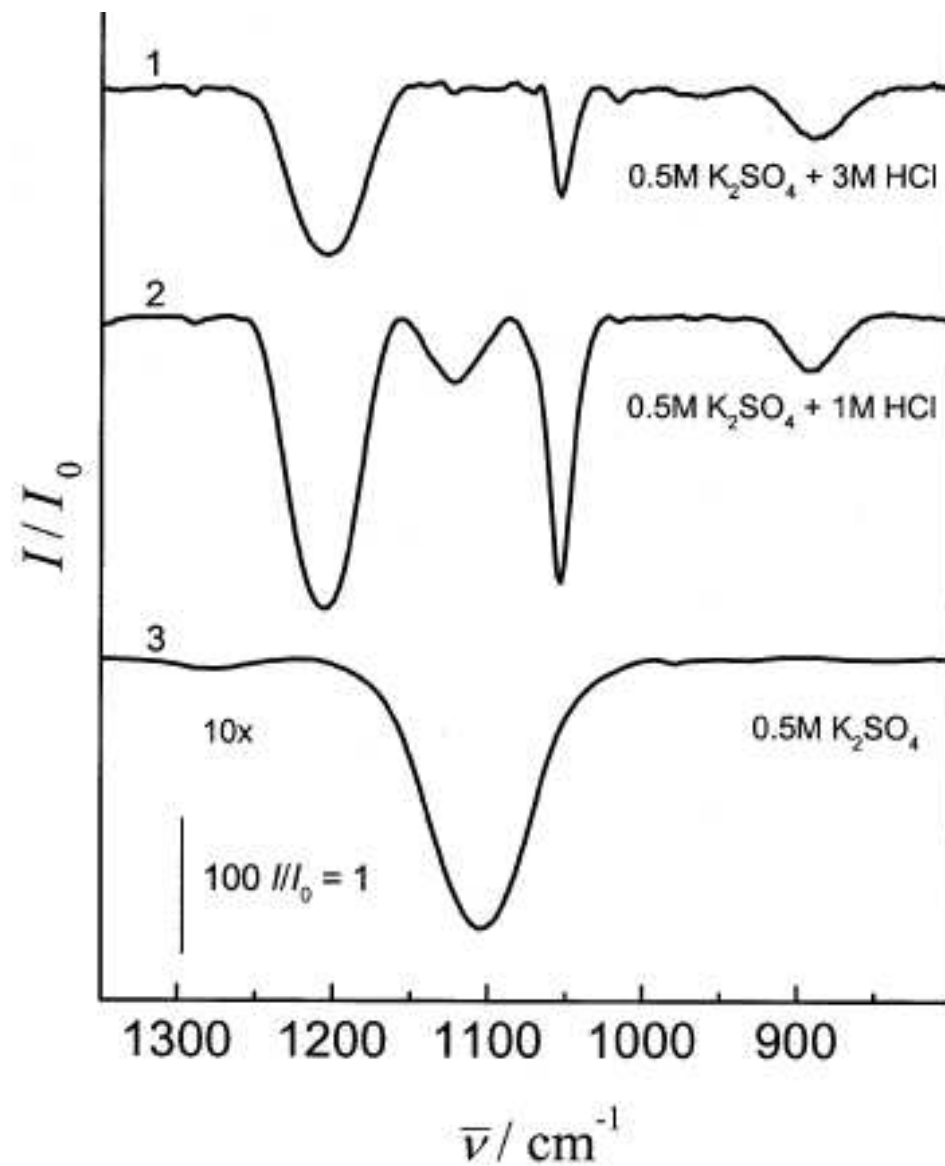
Си/Pd(111) - монослой

Incommensurated adlayer

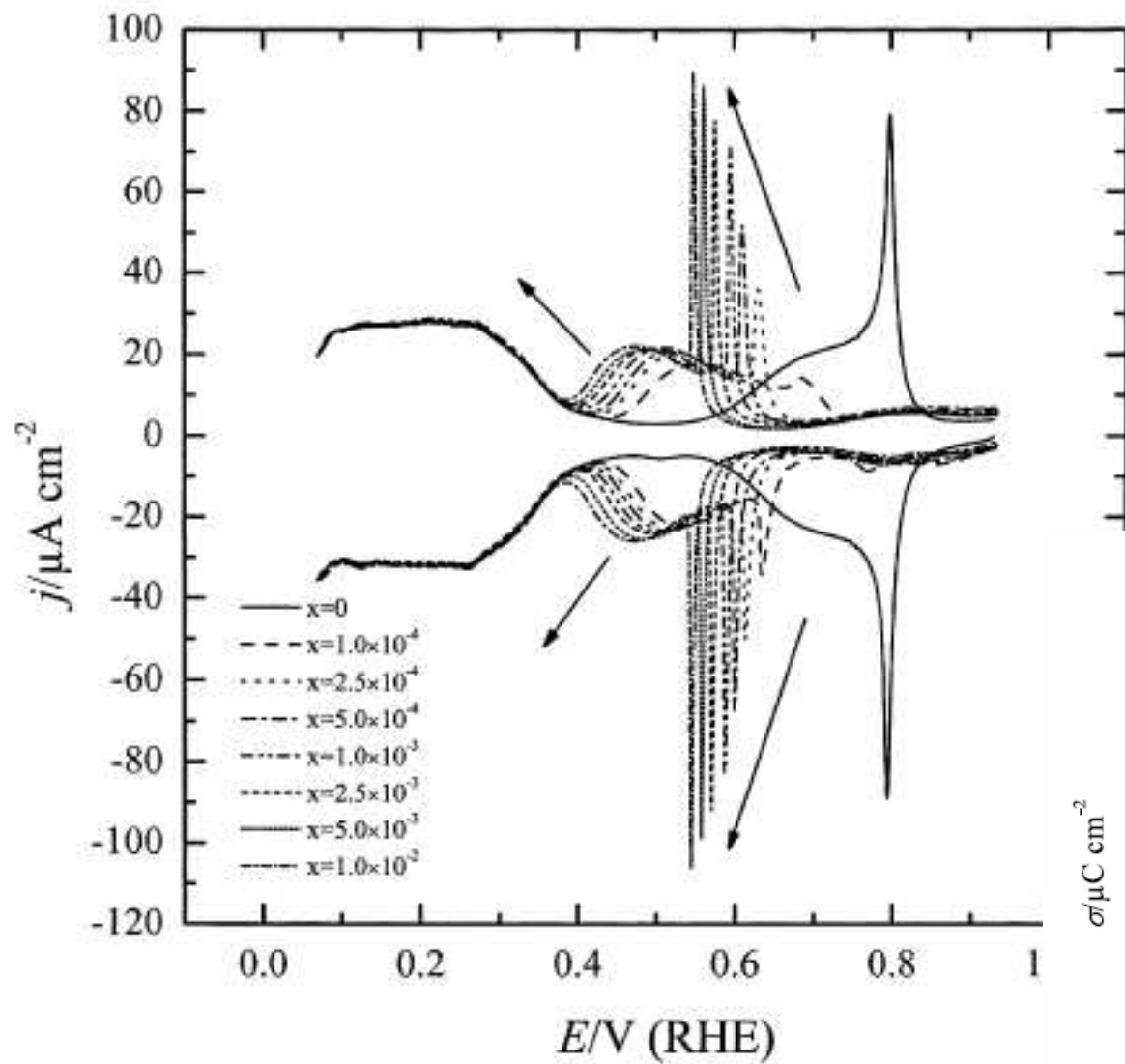


| Phase ^a | Tl-Tl separation/Å | | Rotation angle/deg | | Tl coverage | |
|------------------------|--------------------|------|--------------------|-----|-------------|------|
| | STM | SXS | STM | SXS | STM | SXS |
| Rotated hexagonal | 3.4 | 3.33 | 6 | 5.1 | 0.74 | 0.73 |
| Aligned hexagonal | 3.8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

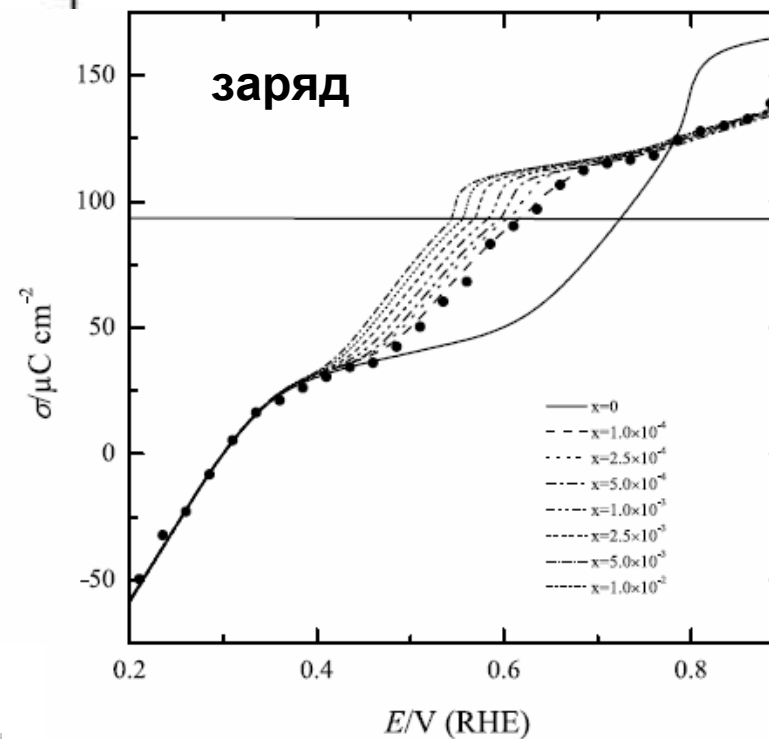
Сульфат/бисульфат на платине («избыточное» протонирование на поверхности)



Без сульфата



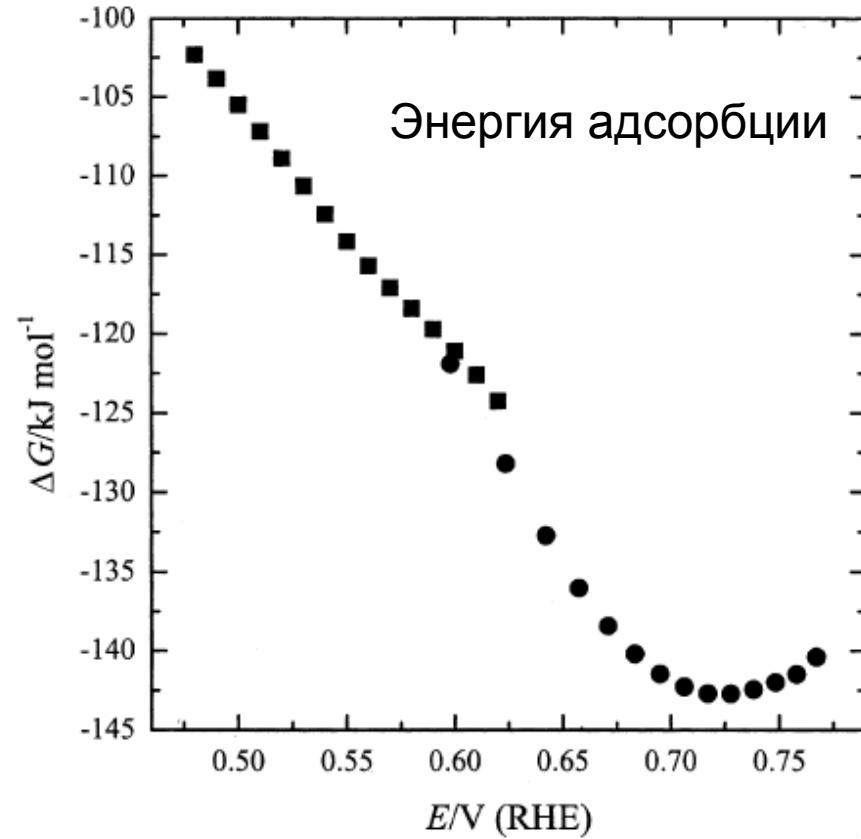
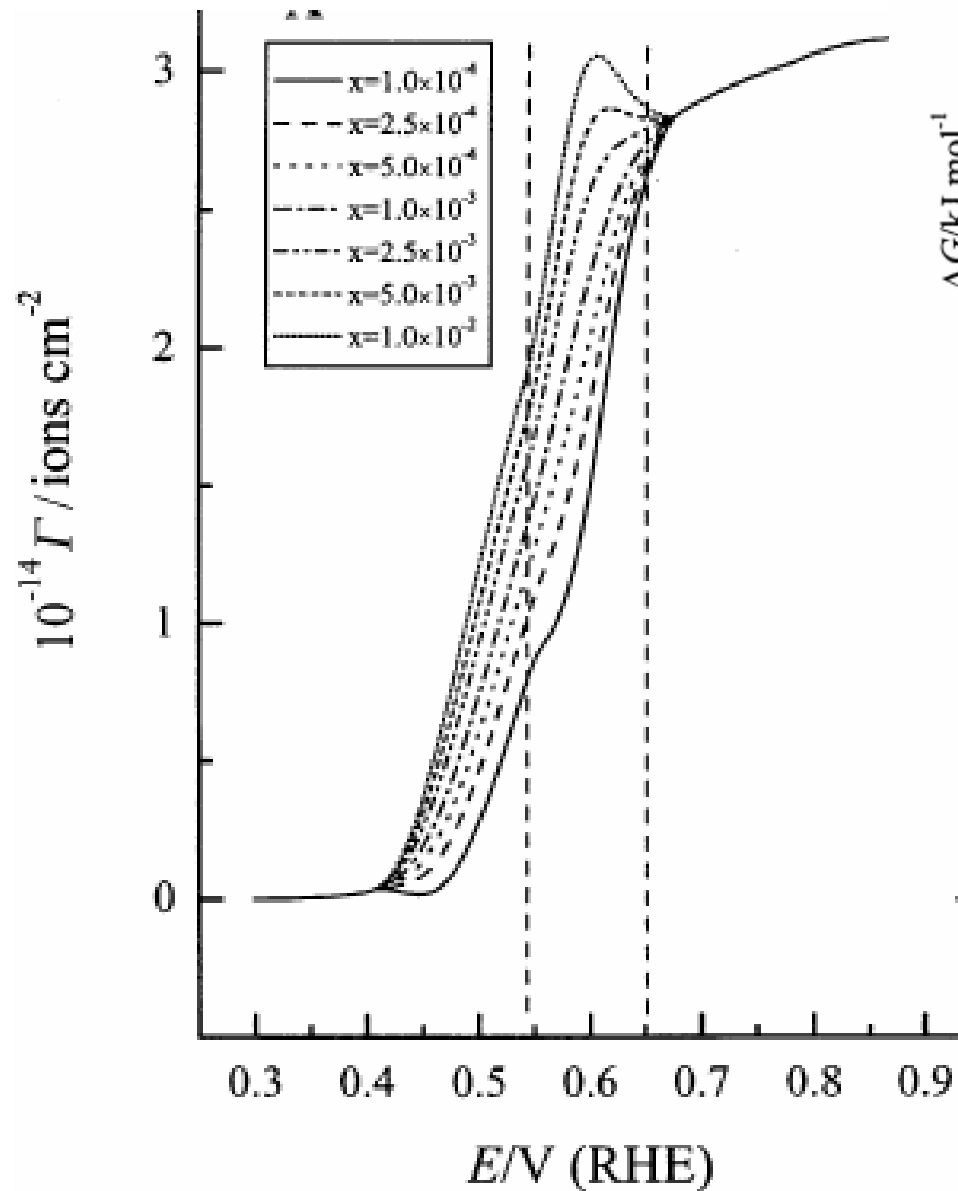
Обратно –
- к термодинамике



заряд

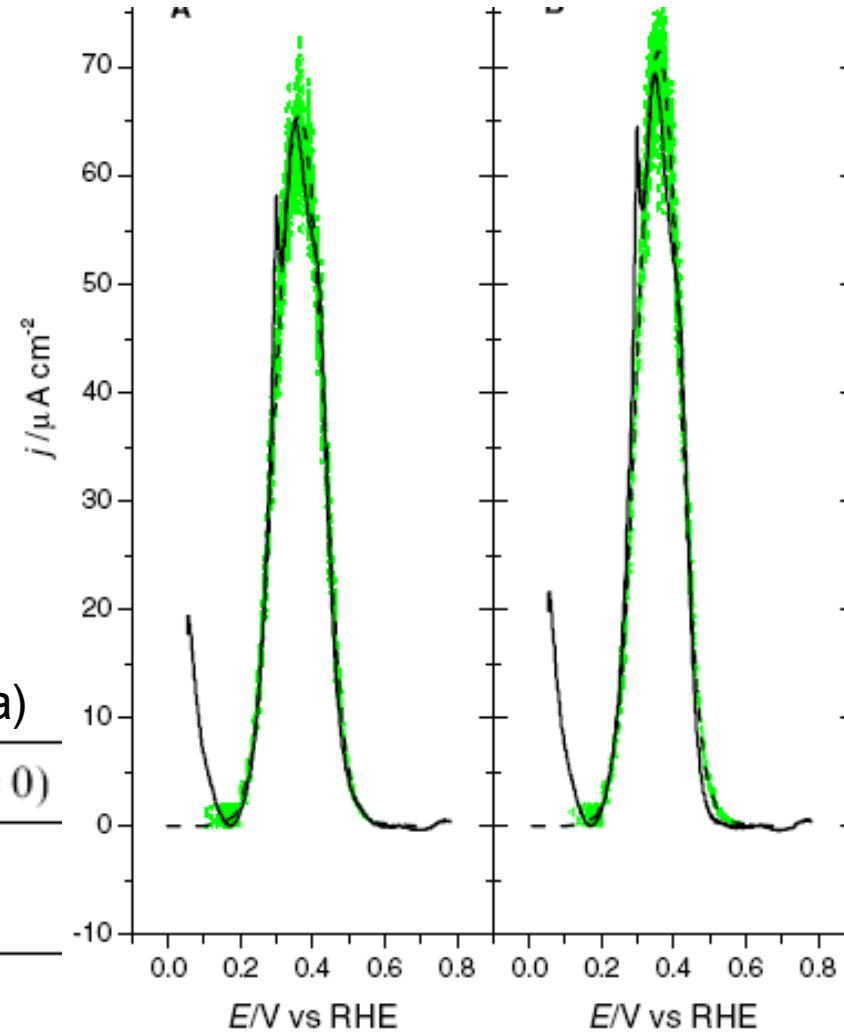
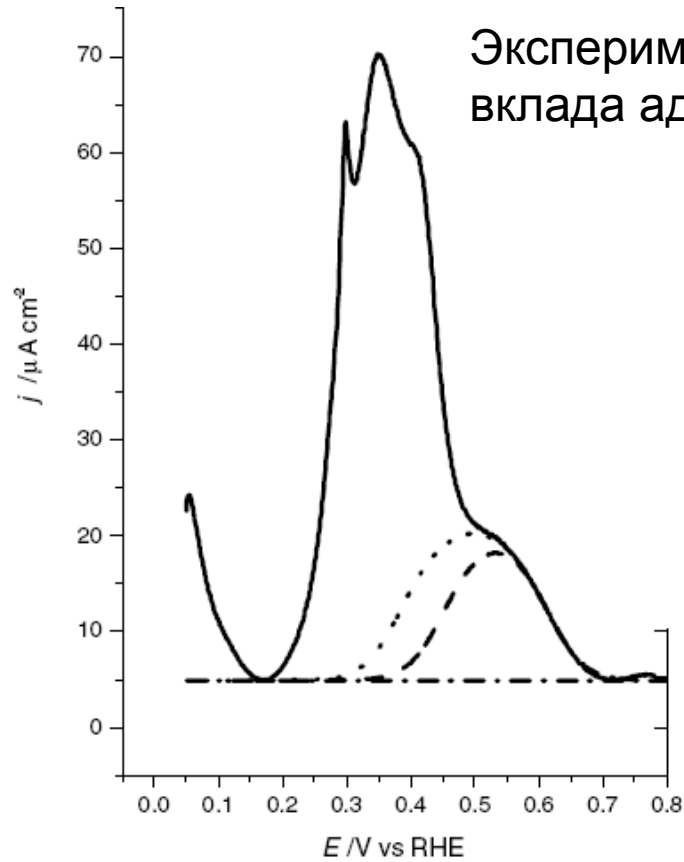
$$-d\sigma = q dE + \Gamma RT \ln c_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

Обратно - к изотермам



Сравнительно короткий
путь к сравнению с
моделированием

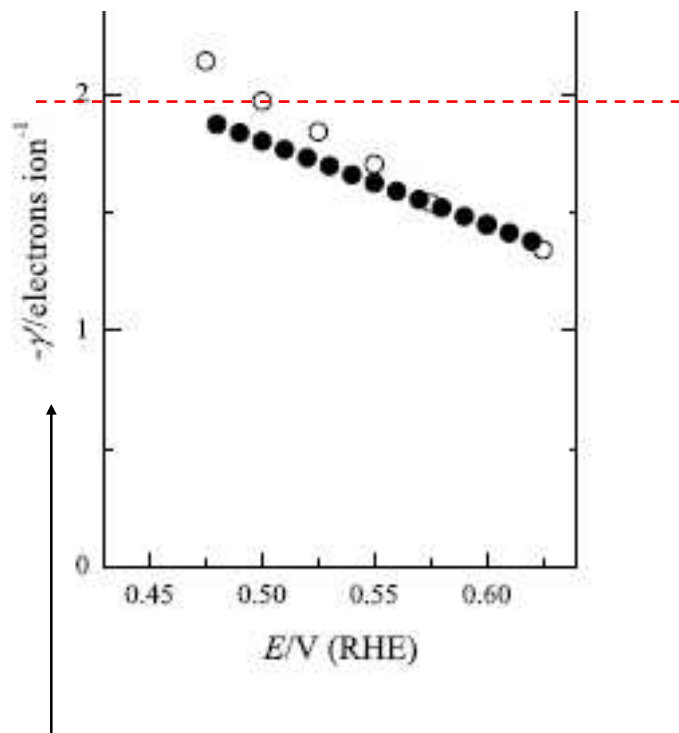
Эксперимент: вольтамперограмма Pt(100), выделение вклада адсорбции водорода с переносом заряда.



Моделирование (изотерма Фрумкина)

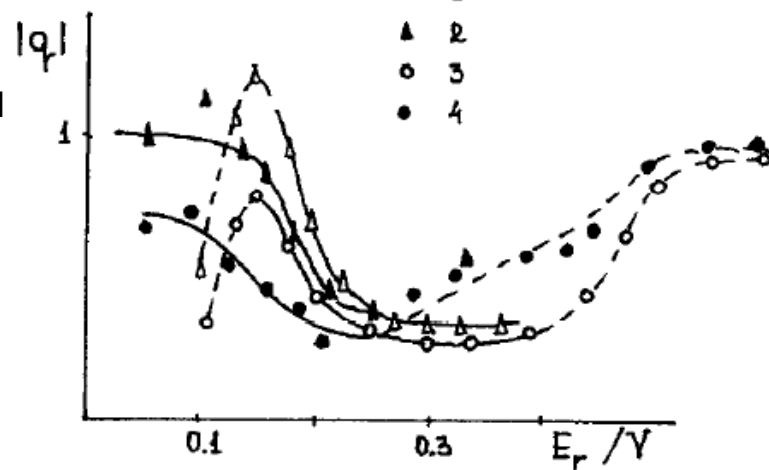
| | ε_{HH} | $\varepsilon_{\text{adsH}} (E_{\text{ref}} = 0)$ |
|----------|---------------------------|--|
| Method 1 | 0.014 eV | -0.45 eV |
| Method 2 | 0.011 eV | -0.44 eV |

Перенос заряда с адсорбата – количественно?

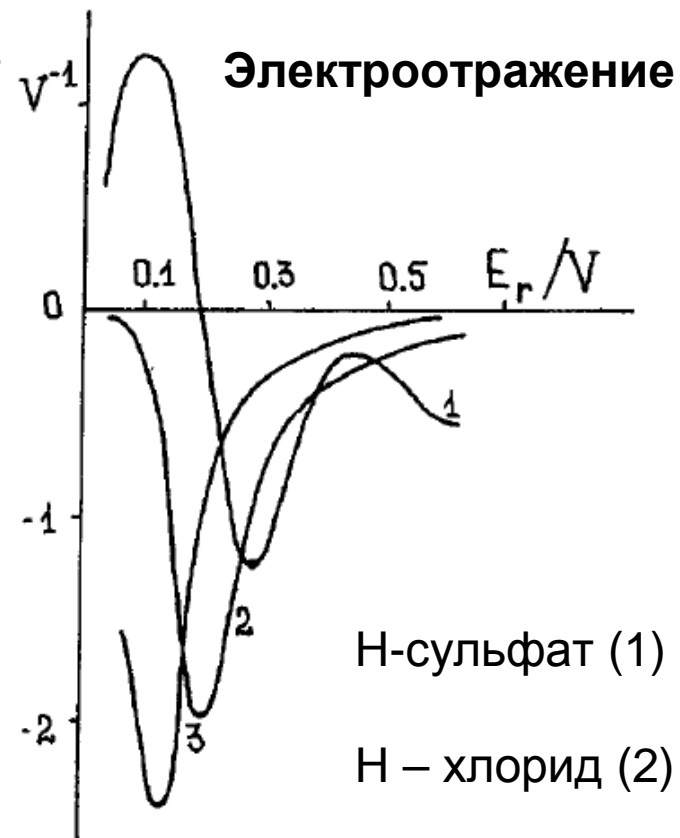


Заряд на адатомах

«Валентность электросорбции



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

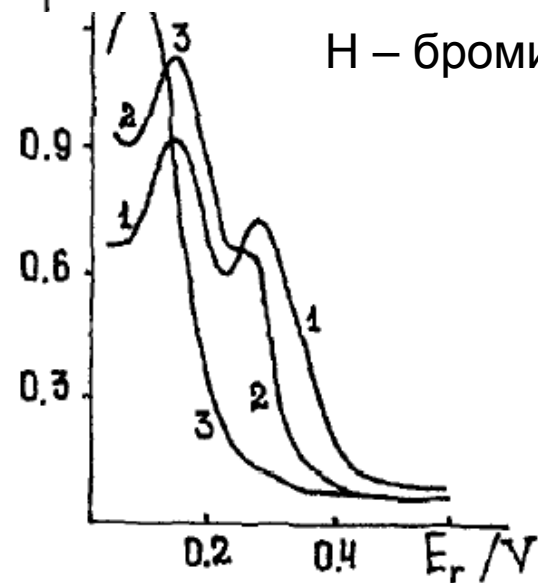


Электроотражение

H-сульфат (1)

H-хлорид (2)

H-бромид (3)



Replacement

