

## Grundbegriffe

---

### Adsorptionstypen

- **Physisorption:**
  - $E_a \approx 20-40$  kJ/mol (0.2-0.4 eV/Atom)
  - keine chemische Bindung (typ. nur van-der-Waals Wechselwirkungen)
  - keine strukturelle Änderung im Substrat
  - reversibles Adsorptionsgleichgewicht zw. Substratoberfläche und angrenzender Phase
- **Chemisorption:**
  - $E_a \approx 100-400$  kJ/mol (1-4 eV/Atom)
  - chemische Bindung (kovalent, metallisch, ...)
  - Adsorbat-induzierte Relaxation/Rekonstruktion möglich
  - wg. starker Adsorption ist Desorption häufig vernachlässigbar ( $\rightarrow$  auch Exp. in UHV möglich)

## Grundbegriffe

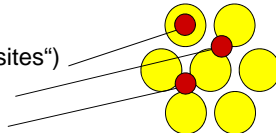
---

### Adsorbatdichte charakterisiert durch

- **Adsorbat-Bedeckung  $\theta$ :**
  - Def. 1: Bruchteil der durch Adsorbate bedeckten Oberfläche
  - Def. 2: Anzahl von Adsorbaten pro Anzahl Oberflächenatome Substrat
- **Oberflächenüberschuss:**
  - alle Atome/Moleküle in Grenzphasenbereich (chemisorbiert + diffuse Schicht)

### Adsorptionsplätze

- auf Substratatomen („on-top sites“)
- Brückenplätze („bridge sites“)
- Muldenplätze („hollow sites“)



## Adsorptionsisothermen

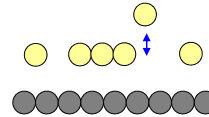
Isothermen: Konzentrationsabhängigkeit der Bedeckung  $\theta$  bei konst. T

### Langmuir-Isotherme

Keine Adsorbat-Adsorbat Wechselwirkungen:

Adsorptionsplatz frei: 100% Adsorptionswahrscheinlichkeit

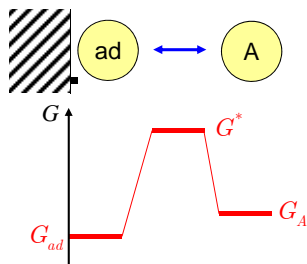
Adsorptionsplatz besetzt: 0% Adsorptionswahrscheinlichkeit



Adsorptionsrate:  $v_{ad} = K \cdot c_A \cdot (1 - \theta) \cdot \exp(-(G^* - G_A)/kT)$ ;  $K \equiv \text{konst.}$

$c_A \equiv$  Konzentration von A (Ads. aus Gasphase: ersetze  $c_A$  durch Partialdruck  $p_A$ )

Desorptionsrate:  $v_{des} = K \cdot \theta \cdot \exp(-(G^* - G_{ad})/kT)$

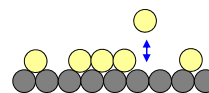


## Adsorptionsisothermen

Isothermen: Konzentrationsabhängigkeit der Bedeckung  $\theta$  bei konst. T

### Langmuir-Isotherme

Gleichgewicht:  $d\theta / dt = v_{ad} - v_{des} = 0$

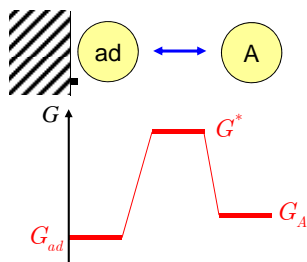


→ Langmuir-Isotherme:

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = c_A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{ad}}{kT}\right)$$

$\Delta G_{ad} \equiv G_{ad} - G_A$  ; freie Adsorptionsenthalpie

(Adsorption bevorzugt für  $\Delta G_{ad} < 0$ )



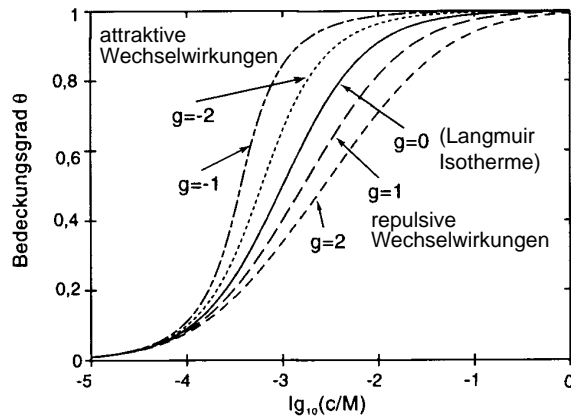
## Adsorptionsisothermen

**Berücksichtigung von Adsorbat-Adsorbat Wechselwirkungen:**

$$\Delta G_{ad} = \Delta G_{ad}^0 + g \cdot kT \cdot \theta$$

**Frumkin-Isotherme:**

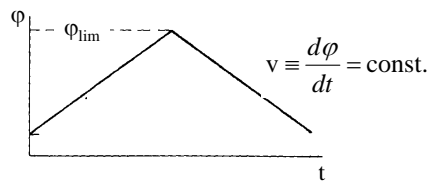
$$\frac{\theta}{1-\theta} = c_A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{ad}^0}{kT}\right) \cdot \exp(-g\theta)$$



## Elektrochemische Adsorption

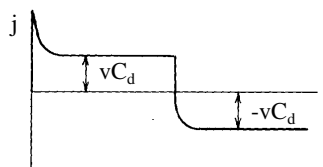
### Zyklovoltammetrie

Angelegtes Potential:  
Dreiecksspannung

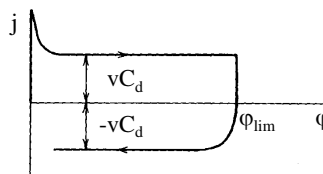


Strom für einfache  
Kapazität  $C_d$

Strom-Zeit Plot

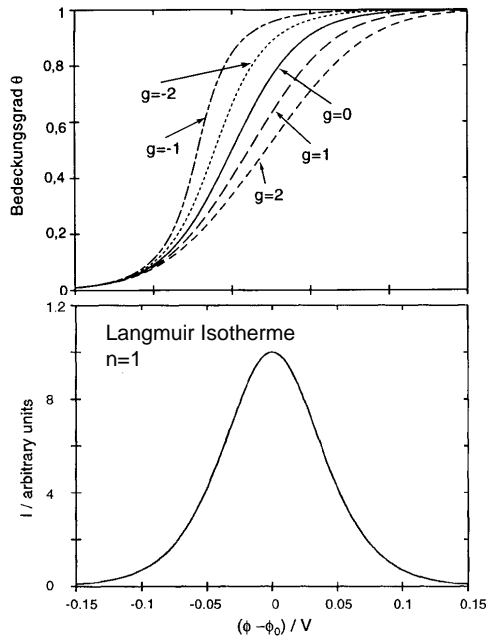


Strom-Potential Plot  
("Voltammogramm")



Bard/Faulkner, Electrochemical Methods

## Elektrochemische Adsorption



Elektrochemische Adsorption:



$$\Delta G_{ad}^0 = \Delta G_{ad}^0(\varphi_0) + n e_0 (\varphi - \varphi_0)$$

Beobachtbar durch Zyklovoltammetrie:

$$d\phi/dt = \text{konst.} \rightarrow I = q_0 \cdot \frac{d\theta}{dt}$$

Maximum mit Ladung  $q_0 = n \cdot \theta_{\max} \cdot N_{\text{sites}}$

Reale Systeme:

- $n = n(\varphi) \notin \mathbb{N}$
- $n = n(\theta)$

## Elektrochemische Adsorption

### Oberflächenphasenübergang

- Rekonstruktionen
- Strukturänderung in Adsorbatschichten

Scharfe Stromspitzen / geringer Ladungsübertrag

