

В. ПЛИТ

ЭЛЕКТРОХИМИЯ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ

ЭЛЕКТРОХИМИЯ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ

Electrochemistry for Materials Science

Waldfried Plieth

Technische Universität Dresden,
Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften,
Fachrichtung Chemie und Lebensmittelchemie,
Physikalische Chemie und Elektrochemie,
D-01062, Dresden,
Germany



ELSEVIER

Amsterdam • Boston • Heidelberg • London • New York • Oxford
Paris • San Diego • San Francisco • Singapore • Sydney • Tokyo



В. Плит

ЭЛЕКТРОХИМИЯ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ

Перевод с английского
канд. хим. наук О. Д. Чаркина,
канд. хим. наук Л. А. Фишгойт
и А. А. Митрофанова



Москва
БИНОМ. Лаборатория знаний

Оглавление

Предисловие	5
Принятые обозначения	6

Глава 1

Электролиты	15
1.1. Растворы электролитов	15
1.2. Ионные расплавы	20
1.2.1. Расплавы галогенидов щелочных металлов	20
1.2.2. Стеклообразующие расплавы солей	21
1.2.3. Ионные жидкости	22
1.3. Ионная проводимость в полимерах	25
1.3.1. Полимерные электролиты	25
1.3.2. Гель-полимерные электролиты	27
1.3.3. Ионообменные полимерные электролиты	27
1.4. Ионная проводимость в твердых телах	27
1.4.1. Дефекты кристаллических решеток	28
1.4.2. Собственный беспорядок	30
1.4.3. Несобственный (примесный) беспорядок	33
1.4.4. Разупорядочение в подрешетках	33
1.4.5. Транспорт за счет дефектов	38
1.4.6. Ионпроводящие стекла	38
1.4.7. Смешанные ионно-электронные проводники	39
Литература	40

Глава 2

Структура и химическая связь	42
2.1. Структурные критерии	42
2.2. Структуры металлов – плотнейшие упаковки	43
2.3. Сплавы со структурами плотнейших упаковок	45
2.4. Правила Юм-Розери	45
2.5. Объемно-центрированная кубическая структура	46

2.6. Фазы Юм-Розери	50
2.7. Ионные структуры	51
2.8. Координационные полиэдры в молекулах	55
2.9. Зонная теория твердых тел	58
2.9.1. Свободные электроны в металлах	58
2.9.2. Орбитали в твердом теле	59
2.9.3. Плотность состояний	63
2.9.4. Заполнение энергетических зон электронами. Энергия Ферми	63
2.9.5. Заселенность перекрывания кристаллических орбиталей: образование связей	65
2.9.6. Двумерные и трехмерные решетки	66
2.9.7. Зонная структура <i>d</i> -металлов	69
2.9.8. Полупроводники (на примере TiO ₂)	70
2.9.9. Пайерлсовское искажение.	71
2.9.10. Энергетические зоны в электролитах	72
2.10. Силы когезии в твердых телах	72
2.10.1. Энергия кристаллической решетки	72
2.10.2. Энтальпия сублимации	74
2.10.3. Энергии связей в металлах	75
2.10.4. Энергии связей в сплавах	78
Литература	85

Глава 3

Электродные потенциалы	87
3.1. Чистые металлы	87
3.1.1. Равновесие между фазой металла и фазой электролита	87
3.1.2. Стандартные электродные потенциалы	88
3.1.3. Стандартные электродные потенциалы комплексов металлов	96
3.2. Сплавы	97
3.2.1. Парциальные молярные энергии Гиббса	97
3.2.2. Электрохимическое измерение парциальных молярных функций	100
3.2.3. Система Ag _x Au _y как пример твердого раствора	102
3.2.4. Парциальные молярные функции компонента В	106
3.2.5. От парциальных молярных функций к интегральным функциям	108
3.3. Интерметаллические фазы и соединения.	110
3.3.1. Диаграммы зависимости потенциала от мольной доли	110
3.3.2. Кулонометрическое титрование	111
3.3.3. Кулонометрическое титрование: система LiAl	111
3.3.4. Интерметаллические соединения: система LiSb	115
3.3.5. Измерения при комнатной температуре: CuZn	116
Литература	117

Глава 4

Ад-атомы и осаждение в условиях недонапряжения	119
4.1. Термодинамическое описание границы раздела фаз	119
4.1.1. Двойной электрический слой	119
4.1.2. Идеально поляризуемые электроды	123
4.1.3. Электрокапиллярные кривые	124
4.1.4. Изотермы адсорбции	126
4.1.5. Обратимые электроды	128
4.1.6. Парциальный (частичный) заряд и электросорбционная валентность	129
4.1.7. Термодинамика межфазной границы твердого электролита	132
4.2. Методы исследования двойного электрического слоя	133
4.2.1. Измерения емкости	134
4.2.2. Циклическая вольтамперометрия и хроноамперометрия	138
4.2.3. Определение массы адсорбированного вещества	139
4.2.4. Сканирующая туннельная микроскопия и родственные методы	142
4.3. Ад-атомы	147
4.3.1. Адсорбция и десорбция ад-атомов	147
4.3.2. Равновесная концентрация ад-атомов	149
4.3.3. Поверхностная диффузия ад-атомов	150
4.4. Осаждение металла в условиях недонапряжения (дофазовое осаждение).	151
4.4.1. Свинец на серебре	151
4.4.2. Медь на золоте	157
4.4.3. Осаждение в условиях недонапряжения как формирование двумерной фазы	158
4.4.4. Многостадийное формирование UPD-пленки	161
Литература	161

Глава 5

Массоперенос	164
5.1. Стационарная диффузия	165
5.2. Нестационарная диффузия.	168
5.2.1. Хронопотенциометрия.	168
5.2.2. Хроноамперометрия, хронокулонометрия	169
5.2.3. Импеданс Варбурга	171
5.2.4. Циклическая вольтамперометрия.	176
5.2.5. Микроэлектроды	177
5.3. Диффузия в твердых фазах	179
5.3.1. Потенциостатический метод	179
5.3.2. Гальваностатический метод	182
5.4. Методы контроля диффузионного перенапряжения.	183
5.4.1. Электрод в виде вращающегося диска	184
5.4.2. Вращающиеся дисковые электроды с кольцом	187
5.4.3. Вращающийся цилиндрический электрод	188
Литература	189

Глава 6

Перенос заряда	191
6.1. Перенос электрона	191
6.1.1. Уравнение Батлера–Фольмера	192
6.1.2. Прямые Тафеля	195
6.1.3. Сопротивление переноса заряда	195
6.1.4. Теории переноса электрона	196
6.2. Порядки электрохимических реакций	199
6.2.1. Определение порядков электрохимических реакций из прямых Тафеля	201
6.2.2. Определение порядков электрохимических реакций из сопротивления переноса заряда	203
6.3. Перенос ионов	206
6.4. Перенос заряда и массоперенос	208
6.4.1. Устранение диффузионного перенапряжения при использовании вращающегося дискового электрода	210
6.4.2. Устранение диффузионного перенапряжения в хроноамперометрии и хронопотенциометрии	211
6.4.3. Устранение диффузионного перенапряжения в импедансной спектроскопии	215
Литература	215

Глава 7

Зародышеобразование и рост металлической фазы	217
7.1. Зародышеобразование	217
7.1.1. Трехмерный рост зародышей	217
7.1.2. Двумерный рост зародышей	219
7.1.3. Частота зародышеобразования	220
7.1.4. Мгновенный и последовательный механизмы зародышеобразования	222
7.2. Промежуточные состояния при электроосаждении	225
7.2.1. Перенапряжение кристаллизации	226
7.3. Динамика поверхности	227
7.3.1. Время пребывания	227
7.3.2. Расчет времени пребывания	229
7.4. Плотность позиций на границе роста	231
7.4.1. Равновесные условия	231
7.4.2. Условия осаждения	232
7.5. Экспериментальные исследования электроосаждения	234
7.5.1. Электроосаждение на амальгамных электродах	234
7.5.2. Исследования с помощью твердых электродов	235
7.5.3. Применение электроосаждения из водных растворов	238
7.5.4. Параллельные реакции	239
7.6. Осаждение из неводных растворителей	240
7.6.1. Осаждение алюминия из расплавов солей	240

7.6.2.	Осаждение алюминия из органических электролитов	242
7.6.3.	Выделение алюминия из ионных жидкостей	242
7.7.	Добавки	244
7.7.1.	Концепция Пирсона	244
7.7.2.	Влияние добавок на осаждение на различных кристаллографических гранях	246
7.7.3.	Использование анодного растворения для изучения поведения добавок	246
7.8.	Исследование осаждения металлов с помощью оптической спектроскопии.	248
7.8.1.	Спектроскопия КР серебра, осажденного из цианидных электролитов	248
7.8.2.	Спектроскопия КР органических добавок	250
Литература	252

Глава 8

Осаждение сплавов	254
8.1.	Потенциал осаждения и равновесный потенциал	254
8.2.	Зародышеобразование и рост фазы сплава: концепция парциального тока	255
8.3.	Классификация сплавов по Бреннеру	256
8.4.	Теория смешанного потенциала	257
8.5.	Селективность поверхности при осаждении сплавов	258
8.5.1.	Позиции на границе роста (изломы) в сплавах	258
8.5.2.	Скорость разделения и время пребывания	260
8.5.3.	Время пребывания и структура сплава	261
8.6.	Теория цепей Маркова; определение матрицы вероятности	262
8.6.1.	Равновесные процессы кристаллизации	262
8.6.2.	Процессы, контролируемые скоростью	264
8.6.3.	Определение констант селективности	265
8.6.4.	Характеристика сплава константами селективности	266
8.6.5.	Константы селективности и время пребывания в позициях на границе роста.	267
8.7.	Экспериментальные примеры	267
8.7.1.	Система кобальт–железо	267
8.7.2.	Система кобальт–никель.	271
8.7.3.	Система железо–никель	273
8.7.4.	Индуктированное электроосаждение: система Ni–Mo	275
8.8.	Тройные системы.	282
8.8.1.	Позиции на границе роста в тройных системах	282
8.8.2.	Теория цепей Маркова для тройных систем	283
8.8.3.	Пример: предсказание состава сплава Co–Fe–Ni	284
Литература	286

Глава 9

Оксиды и полупроводники	287
9.1. Электрохимические свойства полупроводников	287
9.1.1. Зонная структура полупроводников	287
9.1.2. Граница полупроводник – электролит	289
9.1.3. Промежуточные и поверхностные состояния	291
9.1.4. Вольт-амперные кривые.	291
9.1.5. Емкость слоя объемного заряда.	294
9.2. Фотоэлектрохимия полупроводников	297
9.2.1. Фототок	297
9.2.2. Спектроскопия фототока при переменном освещении (IMPS)	300
9.2.3. Фотопотенциалы и нестационарные состояния	301
9.3. Спектроскопические методы	302
9.3.1. Спектроскопические методы <i>in situ</i>	302
9.3.2. Рентгеновская дифракция (XRD) и рентгеновская абсорбционная спектроскопия (XAS) <i>in situ</i>	302
9.3.3. Мёссбауэровская спектроскопия <i>in situ</i>	305
9.3.4. Методы <i>ex situ</i>	305
9.4. Микроскопия	305
9.5. Оксидные частицы	307
9.5.1. Оксидные гальванические элементы	307
9.5.2. Литий-ионные батареи.	309
9.5.3. Фотоэлектрические ячейки на основе TiO ₂	309
9.5.4. Каталитические свойства частиц оксидов	311
9.6. Оксидные слои	312
9.7. Электрохимическое осаждение полупроводников	313
Литература	314

Глава 10

Коррозия и защита от коррозии	317
10.1. Коррозия	317
10.1.1. Основные процессы	318
10.1.2. Механизм растворения металла.	321
10.1.3. Механизм компенсирующих реакций	324
10.1.4. Железо и сталь	325
10.1.5. Металлургические аспекты: железо и сталь	325
10.1.6. Медь	327
10.1.7. Цинк	327
10.1.8. Продукты коррозии	327
10.1.9. Коррозия сплавов	328
10.2. Защита от коррозии	332
10.2.1. Пассивация	334
10.2.2. Катодная защита	344
10.2.3. Ингибирование коррозии	345

10.2.4. Фосфатирование	346
10.2.5. Хроматирование	346
10.2.6. Защита от коррозии путем нанесения покрытий	347
Литература	348

Глава 11

Полимеры с собственной проводимостью	350
11.1. Химический синтез	352
11.2. Электрохимический синтез и образование пленок на поверхности	353
11.3. Образование пленок с помощью усилителей адгезии	357
11.4. Ионный транспорт при окислительно-восстановительных процессах	357
11.4.1. Анализ циклов окисления–восстановления с помощью кварцевых микровесов	359
11.5. Электрические и оптические свойства пленок	362
11.5.1. Импеданс проводящих полимеров	362
11.5.2. Свойства нейтрального состояния	365
11.5.3. Фотоэлектрохимические свойства	367
11.5.4. Полярон-биполяронная модель проводящих полимеров	368
11.5.5. Спектро-электрохимические методы	370
11.6. Сополимеризация	372
11.6.1. Механизмы сополимеризации.	374
11.6.2. Структурный анализ сополимеров	376
11.6.3. Свойства сополимеров.	384
11.7. Защита от коррозии с помощью проводящих полимеров	385
11.7.1. Образование пленок на активных металлах	385
11.7.2. Кинетические исследования защиты от коррозии	386
11.7.3. Роль анионов в антикоррозионной защите проводящими полимерами	388
Литература	389

Глава 12

Нанозлектрохимия	393
12.1. Переход к атомным размерам	393
12.2. Соосаждение	393
12.2.1. Дисперсии частиц	394
12.2.2. Определение дзета-потенциала	396
12.2.3. Факторы, влияющие на дзета-потенциал и свойства частиц	398
12.2.4. Свойства поверхности металла	400
12.2.5. Параметры процесса, влияющие на включение	400
12.2.6. Модели механизмов	401
12.2.7. Общие положения для разработки модели	407

12.2.8. Примеры	411
12.3. Многослойные композиционно-модулированные пленки	412
12.3.1. Покрытие из многослойных пленок	412
12.3.2. Примеры мультислоев	415
12.4. Композиты типа ядро–оболочка	415
12.4.1. Методика приготовления	415
12.4.2. Характеристика частиц и применение	415
Литература	416
Предметный указатель	418

Предисловие

Электрохимия, краеугольный камень классической химии и физики, сегодня играет большую роль также в прикладных областях, в том числе в материаловедении. Электрохимическое нанесение металлов и сплавов, образование оксидных пленок и полупроводников, коррозия и защита от нее, новые полимерные материалы, свойства которых могут «переключаться» от полупроводниковых к металлическим, новые наноструктурированные материалы – вот лишь некоторые примеры применения электрохимических подходов в материаловедении. Очевидно, для глубокого понимания этих практических приложений необходимо знание фундаментальных основ электрохимии. Этим основам и посвящены первые шесть глав. Сначала дано общее описание электролитов и электродов, особое внимание уделено материалам электродов, обсуждаемых в представлениях физики и химии твердого тела. Затем объясняется возникновение разности потенциалов на границе электрод–электролит, приведены примеры расчетов термодинамических параметров из электрохимических данных. Свойства двойного электрохимического слоя рассмотрены на атомно-молекулярном уровне. Большое внимание уделено также кинетике двух главных процессов электрохимических реакций – массопереноса и переноса заряда. Изложение теоретических основ сопровождается многочисленными примерами, и это, надеюсь, принесет определенную пользу как начинающему, так и более осведомленному читателю.

Вторая половина книги посвящена применению электрохимии в материаловедении; при этом показано, как сформулированные ранее основные принципы применяются на практике, и даны ссылки на специальную литературу. В общих чертах обсуждаются и быстро развивающиеся узкоспециальные области. Основная цель этой книги – познакомить различных специалистов с необходимыми научными основами, а также предложить им общую стратегию проведения исследований в различных условиях с использованием электрохимических методов. Длительное время занимаясь преподавательской деятельностью в Техническом университете, где материаловедению уделяется достаточно большое внимание, я хорошо представлял, какую цель я должен поставить перед собой при написании этого учебника и как именно этого достичь.

Автор считает приятным долгом поблагодарить своих коллег за оказанную помощь при подготовке рукописи этой книги, полезные обсуждения и критические замечания: А. Бунда, Г. Дитца, К. Добльхофера, проф. У. Гута, Т. Хайне, У. Раммельт и Х. Зархаге. Особая благодарность Памеле Винчестер за редактирование текста.

В. Плит

Технический университет Дрездена, Германия

Принятые обозначения

a	постоянная решетки
a	активность
A	площадь поверхности
A_e	сродство к электрону
A_n	скорость зародышеобразования
b	вектор Бюргера
B	постоянная в уравнении Кольрауша (уравнение (1.7))
B_1	постоянная в уравнении Дебая–Хюккеля–Онсагера (уравнение (1.19))
B_2	постоянная в уравнении Дебая–Хюккеля–Онсагера (уравнение (1.19))
c	концентрация
\bar{c}	концентрация в объеме
c_0	общая концентрация
c_V	содержание частиц в электролите в об.% (уравнение (12.4))
C	постоянная в расширенном уравнении Дебая–Хюккеля (уравнение (1.18))
C	емкость
C_{dl}	емкость двойного слоя
C_{sc}	емкость слоя объемного заряда
C_{GC}	емкость слоя Гуи–Чапмена
C_H	емкость слоя Гельмгольца
C_M	константа Маделунга
C_{SB}	константа Зауэрбрея
d	расстояние
d_{\pm}	средний диаметр ионов электролита
d_{GC}	толщина слоя Гуи–Чапмена
d_i	диаметр иона
d_p	диаметр частицы
D	функция плотности
D	коэффициент диффузии
D_{ad}	коэффициент поверхностной диффузии ад-атомов
D_{ox}	плотность окисленных частиц в электролите
D_{ox}	коэффициент диффузии окисленного вещества
D_{O_2}	коэффициент диффузии кислорода
D_{red}	плотность восстановленных частиц в электролите
D_{red}	коэффициент диффузии восстановленного вещества
e_0	элементарный заряд ($1.6022 \cdot 10^{-19}$ Кл)
E	потенциал электрода
E_0	потенциал Нернста
E_0^{\ominus}	стандартный потенциал Нернста
$E_{0,A}$	потенциал Нернста для компонента А сплава
$E_{0,B}$	потенциал Нернста для компонента В сплава

$E_{A_xB_{1-x}}$	потенциал сплава A_xB_{1-x}
$E_{0,A_xB_{1-x}}$	потенциал Нернста сплава A_xB_{1-x}
$E_{0,A_xB_{1-x}}^{\ominus}$	стандартный потенциал Нернста сплава A_xB_{1-x}
E_a	энергия активации
$E_a^{\#}$	анодная энергия активации
$E_{0,a}^{\#}$	анодная энергия активации при Гальвани-потенциале $\Delta\varphi = 0$
$E_c^{\#}$	катодная энергия активации
$E_{0,c}^{\#}$	катодная энергия активации при Гальвани-потенциале $\Delta\varphi = 0$
E_{AA}	энергия активации отделения атома А от позиции на границе роста AA*
E_{AB}	энергия активации отделения атома В от позиции на границе роста АВ*
E_{BA}	энергия активации отделения атома А от позиции на границе роста ВА*
E_{BB}	энергия активации отделения атома В от позиции на границе роста ВВ*
E_{cor}	потенциал свободной коррозии
E_{dif}	диффузионный потенциал
E_c	энергия электрона
E_{ID}	потенциал осаждения металла в виде образований более низкой размерности на поверхность металлического субстрата (массивный металл, E_0)
E_F	энергия Ферми
$E_{F,ad}$	энергия Ферми адсорбционного слоя
$E_{F,el}$	энергия Ферми электролита
$E_{F,m}$	энергия Ферми металла
E_{Fl}	потенциал Фладе
E_{fb}	потенциал плоских зон
$E_{fb,n}$	потенциал плоских зон для n -полупроводника
$E_{fb,p}$	потенциал плоских зон для p -полупроводника
E_g	ширина запрещенной зоны
E_L	энергия решетки
E_{mc}	нижний предел энергии для подвижности электрона в зоне проводимости
E_{vc}	верхний предел энергии для подвижности дырок в валентной зоне
E_{mg}	область отсутствия подвижности
E_p	потенциал пассивации
E_{ph}	фотопотенциал
E_{pzc}	потенциал нулевого заряда
E_s	потенциал образца
E_{SHE}	потенциал относительно стандартного водородного электрода
E_{SCE}	потенциал относительно насыщенного каломельного электрода
E_t	потенциал острия
f	частота вращения
f_0	резонансная частота
F	постоянная Фарадея ($9.648 \cdot 10^4$ Кл · моль ⁻¹)
F_{adh}	сила адгезии
F_{frict}	сила трения
F_{shear}	сила сдвига
F_{stag}	сила торможения
g	постоянная в уравнении изотермы Фрумкина–Тёмкина
g_{AB}	константа селективности позиции на границе роста А* по отношению к компоненту электролита В по сравнению с компонентом А

g_{AC}	константа селективности позиции на границе роста A^* по отношению к компоненту электролита С по сравнению с компонентом А
g_{BA}	константа селективности позиции на границе роста B^* по отношению к компоненту электролита А по сравнению с компонентом В
g_{BC}	константа селективности позиции на границе роста B^* по отношению к компоненту электролита С по сравнению с компонентом В
g_{CA}	константа селективности позиции на границе роста C^* по отношению к компоненту электролита А по сравнению с компонентом С
g_{CB}	константа селективности позиции на границе роста C^* по отношению к компоненту В по сравнению с компонентом С
g_{AB}^*	константа селективности АВ, экстраполированная к нулевой плотности тока и бесконечной скорости вращения
g_{BA}^*	константа селективности ВА, экстраполированная к нулевой плотности тока и бесконечной скорости вращения
G	энергия Гиббса
\bar{G}	парциальная молярная энергия Гиббса
G^\ominus	стандартная энергия Гиббса
h	постоянная Планка ($6.626 \cdot 10^{-34}$ Дж · с)
H	энтальпия
\bar{H}	парциальная молярная энтальпия
H^\ominus	стандартная энтальпия
i	плотность тока
i_0	плотность тока обмена
I	ионная сила
I_p	пиковый ток
I_t	ток туннелирования
I_0	интенсивность света
k^*	константа ($1/c_0 k_{\text{diff}}$)
k_0	предэкспоненциальный множитель
k_0	константа скорости обмена для электродной реакции ($c_{\text{red}}, c_{\text{ox}} = 1$ моль/л)
k_0^\ominus	стандартная константа скорости обмена для электродной реакции ($a_{\text{red}}, a_{\text{ox}} = 1$)
k_B	постоянная Больцмана ($1.3807 \cdot 10^{-23}$ Дж · К ⁻¹)
k_{dif}	диффузионная постоянная ($k_{\text{dif}} = 2FD/\delta$)
k_{dir}	постоянная рекомбинации электронов, прямая рекомбинация
$k_{n,gs}$	постоянная рекомбинации электронов, рекомбинация через состояния запрещенной зоны
$k_{n,ss}$	постоянная рекомбинации электронов, рекомбинация через поверхностные состояния
$k_{p,gs}$	постоянная рекомбинации дырок, рекомбинация через состояния запрещенной зоны
$k_{p,ss}$	постоянная рекомбинации дырок, рекомбинация через поверхностные состояния
k	волновой вектор
k_x	x -компонента волнового вектора
K	константа стационарного растворения сплава
K_{ad}	константа адсорбции ленгмюровского типа
l	характеристическая длина (в формуле числа Рейнольдса)
l_{cc}	диффузионный пробег носителя заряда

m	моляльность
m^\ominus	стандартная моляльность (1 моль/кг)
m_e	масса электрона ($9.110 \cdot 10^{-31}$ кг)
M	молярная масса
$M_{\text{ан}}$	молярная масса аниона
M_{app}	кажущаяся молярная масса
M_{solv}	молярная масса молекул растворителя
n	квантовое число
n	стехиометрическое число электронов в окислительно-восстановительных реакциях
n_i, n_j	порядки электрохимических реакций
$n_{\text{ox},j}$	порядки электрохимических реакций, полуреакция окисления
$n_{\text{red},i}$	порядки электрохимических реакций, полуреакция восстановления
n_s	поверхностная плотность электронов в зоне проводимости
N_A	число Авогадро ($6.022 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹)
N_A	число мономерных единиц А в сополимере
$N_{\text{ад}}$	плотность адсорбированных молекул
N_B	число мономерных единиц В в сополимере
N_{cb}	плотность энергетических уровней в зоне проводимости
N_{cc}	плотность носителей заряда (доноров или акцепторов)
N_{max}	максимальная плотность адсорбционных позиций
N_{oc}	плотность занятых электронами уровней энергии
N_p	число частиц, проходящих диффузионный слой на единицу площади в единицу времени (уравнение (12.7))
$N_{\text{p,ад}}$	плотность адсорбированных частиц
$N_{\text{p,co}}$	плотность частиц в слое при соосаждении
$N_{\text{p,el}}$	плотность частиц в электролите
$N_{\text{p,max}}$	максимальная плотность адсорбированных частиц
N_{tr}	число переноса для дискового электрода с кольцом
N_{un}	плотность незанятых электронами уровней энергии
N_{vb}	плотность уровней энергии в валентной зоне
p	давление пара
p^0	давление пара чистой фазы
p_{AA}	вероятность формирования позиции на границе роста AA*
p_{AA}	вероятность реакции мономерной частицы A^{+} с полимерной молекулой $R-A^{+}$
p_{AB}	вероятность формирования позиции на границе роста AB*
p_{AB}	вероятность реакции мономерной частицы B^{+} с полимерной молекулой $R-A^{+}$
p_{AC}	вероятность формирования позиции на границе роста AC*
p_{BA}	вероятность формирования позиции на границе роста BA*
p_{BA}	вероятность реакции мономерной частицы A^{+} с полимерной молекулой $R-B^{+}$
p_{BB}	вероятность формирования позиции на границе роста BB*
p_{BB}	вероятность реакции мономерной частицы B^{+} с полимерной молекулой $R-B^{+}$
p_{BC}	вероятность формирования позиции на границе роста BC*
p_{CA}	вероятность формирования позиции на границе роста CA*
p_{CB}	вероятность формирования позиции на границе роста CB*
p_{CC}	вероятность формирования позиции на границе роста CC*

[. . .]

Глава 1

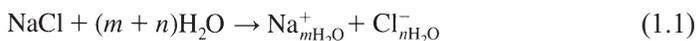
Электролиты

Как правило, электропроводность основана на наличии свободных электронов в металлах, однако некоторые вещества способны проводить электрический ток и не имея свободных электронов. Ионы также могут переносить электрический заряд, и вещества, обладающие такими свойствами, носят название ионных проводников. Первыми ионными проводниками были водные растворы электролитов. Намного позже были открыты полимерные и твердотельные ионные проводники; термины «электролит» и «ионный проводник» стали синонимами.

Физическая химия растворов электролитов – отдельная область физической химии с обширной библиографией. Классическими работами можно считать монографии Харнеда и Оуэна¹ и Робинсона и Стокса.² Более современное изложение читатель найдет в книге Бартела, Кринке и Кунца.³ Отдельные аспекты ионпроводящих полимеров и ионных твердых электролитов рассмотрены в многочисленных обзорах. Грей⁴ описал полимерные электролиты. Классическое описание ионных твердых электролитов дано в книгах Рикерта,⁵ Кудо и Фуэки.⁶ Поскольку эти материалы используются в производстве батарей и топливных элементов, им посвящены многочисленные публикации, в том числе монография Жюльена и Наэри.⁷ Многие детали и численные данные можно найти в справочнике по электрохимии твердого тела.⁸

1.1. Растворы электролитов

Растворение соли в воде как процесс диссоциации на свободные положительно и отрицательно заряженные ионы (катионы и анионы) было впервые рассмотрено Аррениусом.⁹ На тот момент поверить в это было довольно трудно, поскольку большинство солей представляют собой очень устойчивые вещества. Поэтому длительное время такое описание называли «гипотезой диссоциации» Аррениуса. Впоследствии выяснилось, что суть процесса состоит в реакции с растворителем (водой), а затраты энергии, необходимые для разрушения кристаллической решетки и диссоциации соли, компенсируются ион-дипольными взаимодействиями с молекулами растворителя. Например, для хлорида натрия процесс диссоциации на ионы может быть записан следующим уравнением:



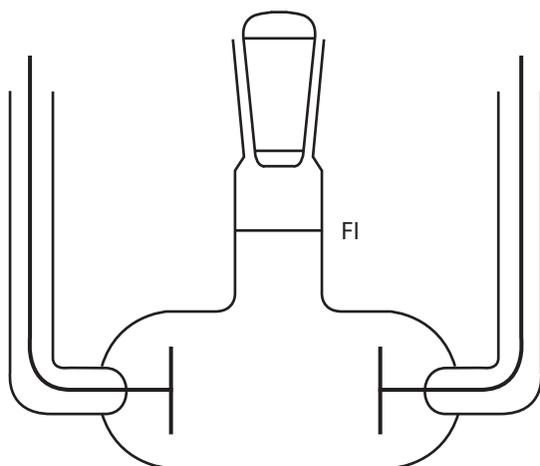


Рис. 1.1. Ячейка для измерения проводимости (FI – уровень заполнения). Проводимость обычно измеряется на переменном токе, чтобы избежать поляризационных эффектов на электродах

Энтальпия растворения относительно невелика, поскольку она соответствует разнице между энтальпией (энергией) кристаллической решетки и энтальпией сольватации катионов и анионов. Многие годы теория Аррениуса объясняла большинство экспериментальных наблюдений. Удельная проводимость σ была введена по аналогии с проводимостью металлов как величина, обратная удельному сопротивлению ρ . Удельное сопротивление обычно измеряется в $\text{Ом} \cdot \text{см}$, а удельная проводимость – в $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} = \text{См}/\text{см}$.

Типичная ячейка для измерения проводимости показана на рис. 1.1. Ячейку заполняют раствором электролита с известной проводимостью, например 0.1 М КСl ($\sigma = 0.0129 \text{ См}/\text{см}$) до риски. Затем определяют постоянную ячейки $Z = R \cdot \sigma$, измерив ее сопротивление, и заполняют ячейку электролитом, проводимость которого необходимо измерить. Ее величину получают, определив сопротивление ячейки, заполненной исследуемым электролитом.

Молярная проводимость определяется как удельная проводимость, отнесенная к концентрации c :

$$\Lambda_m = \frac{\sigma}{c} \quad (1.2)$$

Если σ измеряется в $\text{См}/\text{см}$, c должна измеряться в $\text{моль} \cdot \text{см}^{-3}$. Единица измерения Λ_m – $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Проводимость водных растворов связана с подвижностью катионов и анионов (u_+ и u_-). Подвижность представляет собой скорость дрейфа в электрическом поле 1 В/см. Введем понятия независимой катионной и анионной проводимости:

$$\Lambda_+ = F u_+ \quad (1.3)$$

$$\Lambda_- = F u_- \quad (1.4)$$

(F – постоянная Фарадея). Молярная проводимость представляет собой сумму ионных проводимостей:

$$\Lambda_m = \Lambda_+ + \Lambda_- \quad (1.5)$$

Подвижности используются также для расчета чисел переноса катионов и анионов (по Гитторфу¹⁰):

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \quad (1.6a)$$

$$t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-} = 1 - t_+ \quad (1.6b)$$

Числа переноса описывают вклад катионов и анионов в электрический ток.

Для сильных электролитов (практически полностью диссоциирующих на ионы) наблюдаемая зависимость молярной проводимости от концентрации описывается законом Кольрауша

$$\Lambda_m = \Lambda_\infty - B\sqrt{c} \quad (1.7)$$

Построив зависимость Λ_m от \sqrt{c} , можно рассчитать Λ_∞ при бесконечном разбавлении.

Так называемые слабые электролиты не подчиняются закону Кольрауша. Отчасти это объясняется их неполной диссоциацией. Равновесие процесса диссоциации соли СА (С – катион, А – анион) в разбавленном растворе (когда активности a можно заменить концентрациями c) описывается уравнением

$$\frac{a_C a_A}{a_{CA}} \approx \frac{c_C c_A}{c_{CA}} = K_c \quad (1.8)$$

Вводя степень диссоциации α , уравнение (1.8) можно переписать в виде

$$\frac{\alpha^2 c_0}{1 - \alpha} = K_c \quad (1.9)$$

где c_0 – суммарная концентрация соли. Степень диссоциации соли можно описать уравнением

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_\infty} \quad (1.10)$$

Объединяя уравнения (1.9) и (1.10), получаем закон разведения Оствальда,¹¹ который можно записать в виде

$$\frac{1}{\Lambda_m} = \frac{1}{\Lambda_\infty} + \frac{1}{\Lambda_\infty^2 K_c} (c_0 \Lambda_m) \quad (1.11)$$

Построив график в координатах $1/\Lambda_m - c_0 \Lambda_m$, можно определить характеристические константы Λ_∞ и K_c .

Отклонения от идеальной модели в поведении сильных электролитов обусловлены ион-ионным взаимодействием. В 1923 г. Дебай и Хюккель¹² опубликовали теоретическое описание взаимодействия ионов в растворе электролита. Их подход был основан на понятии ионной атмосферы, образующейся вокруг данного иона и состоящей из ионов с противоположным зарядом. Радиус этой атмосферы обратно пропорционален суммарной ионной концентрации. Ионная сила раствора определяется как

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (1.12)$$

Исходя из этого можно приблизительно рассчитать коэффициенты активности γ_i отдельных ионов i -го типа:

$$\lg \gamma_i = - \frac{1.8246}{(\epsilon T)^{3/2}} z_i^2 \sqrt{I} \quad (1.13)$$

Это уравнение применимо при ионной силе раствора до 10^{-2} моль/л. Для воды (относительная диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 78.54$ при 25°C) уравнение можно записать в виде

$$\lg \gamma_i = -0.509 z_i^2 \sqrt{I} \quad (1.14)$$

Размерность ионной силы в этом случае моль/л. Усредненный коэффициент активности ионов равен

$$\lg \gamma_{\pm} = -0.509 |z_+ z_-| \sqrt{I} \quad (1.15)$$

Более точное приближение, пригодное при 25°C для водных растворов с ионной силой до 0.1 моль/л, учитывает диаметры ионов d_i :

$$\lg \gamma_i = - \frac{0.509 z_i^2 \sqrt{I}}{1 + 3.29 d_i \sqrt{I}} \quad (1.16)$$

Размерность ионной силы в этом уравнении также моль/л, диаметры ионов d_i в нм. Для усредненной активности иона с усредненным радиусом d_{\pm} получаем

$$\lg \gamma_{\pm} = - \frac{0.509 |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + 3.29 d_{\pm} \sqrt{I}} \quad (1.17)$$

Если значения ионной силы еще выше, необходимо ввести еще одну поправку:

$$\lg \gamma_{\pm} = - \frac{0.509 |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + 3.29 d_{\pm} \sqrt{I}} + CI \quad (1.18)$$

где величины C и d_{\pm} калибруются по экспериментальным данным. Появление поправки $C \cdot I$ связано с эффектами высаливания. Сравнение экспериментальных данных с теоретическими кривыми, построенными по различным уравнениям, представлено на рис. 1.2.

Теория Дебая–Хюккеля была развита Онсагером,¹³ который получил соотношение, близкое к закону Кольрауша:

$$\Lambda = \Lambda_{\infty} - (B_1 \Lambda_{\infty} + B_2) \sqrt{I} \quad (1.19)$$

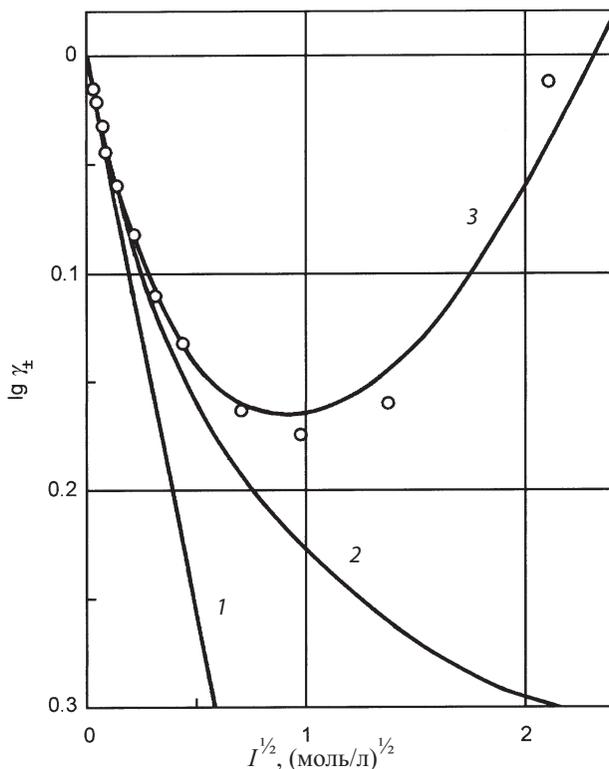


Рис. 1.2. Сравнение экспериментальных значений коэффициентов активности NaCl с расчетными данными, полученными в разных приближениях. График строится в координатах $\lg \gamma_{\pm} - \sqrt{I}$ (I – ионная сила раствора). Расчет по формуле (1.15) (1), (1.17) с $d_{\pm} = 0.3$ нм (2), (1.18) с $d_{\pm} = 0.4$ нм и $C = 0.55$ л/моль (3)

Константы B_1 и B_2 для электролита типа 1:1 определяются формулами

$$B_1 = \frac{8.204 \cdot 10^5}{(\epsilon T)^{3/2}} \quad (1.20)$$

$$B_2 = \frac{82.5}{\eta(\epsilon T)^{1/2}} \quad (1.21)$$

Для водных растворов электролитов (относительная диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 78.54$, вязкость $\eta = 0.8397$ П) при 25°C справедливо уравнение

$$\Lambda = \Lambda_{\infty} - (0.2290\Lambda_{\infty} + 60.32)\sqrt{I} \quad (1.22)$$

Две составляющие константы B в законе Кольрауша отражают две поправки в подходе Онсагера: электрофоретический эффект (связанный

с движением иона и ионной атмосферы в противоположных направлениях) и релаксационный эффект (связанный с асимметрией и поляризацией ионной атмосферы, что создает электрическое поле, замедляющее миграцию иона). Уравнение Онсагера представляет собой предельный закон для разбавленных растворов (с концентрацией меньше 0.01 моль/л). Следует отметить, что отклонения от такого поведения наблюдаются в очень сильных электрических полях ($>10^6$ В/м) и в переменных полях с частотой выше 10^6 Гц (эффекты Вина и Дебая–Фалькенхагена соответственно).

Поведение очень концентрированных растворов хорошо описывается теорией Бьеррума,¹⁴ основанной на рассмотрении ионных пар. Радиус Бьеррума r_B

$$r_B = \frac{|z_+ z_-| e_0^2}{2\epsilon k_B T} \quad (1.23)$$

описывает область вокруг центрального иона, в которой постулируется образование ассоциатов между ним и ионами противоположного заряда (e_0 – заряд электрона, ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость, k_B – константа Больцмана). Ионы, находящиеся на расстоянии менее r_B , рассматривают как нейтральный ассоциат.

1.2. Ионные расплавы

Разрушение ионной кристаллической решетки возможно также в результате подведения тепловой энергии. При высоких температурах ионные кристаллы плавятся с образованием некоторого количества относительно подвижных ионов. В то время как чистые соли обычно обладают достаточно высокими точками плавления, их эвтектические смеси плавятся при намного более низких температурах. Ионные расплавы, однако, представляют собой довольно сложные системы из-за образования различных комплексов. В классических ионных расплавах (расплавы щелочных галогенидов) эти комплексы чисто ионные, но известны случаи, когда ионы заключены в матрицу из неионного расплавленного компонента (расплавы стеклообразующих солей). Новый класс ионных расплавов с низкими температурами плавления, интенсивно изучаемый в последнее время, – это так называемые ионные жидкости (расплавы, жидкие при комнатной температуре).

1.2.1. Расплавы галогенидов щелочных металлов

Расплавы галогенидов щелочных металлов состоят исключительно из катионов металлов и галогенид-анионов, поэтому описание их свойств, казалось бы, должно быть достаточно простым. Проблемы возникают из-за чрезвычайно большого числа комплексов, которые могут возникать в этих системах. Даже в расплавах чистых солей, например NaCl или KCl, предполагается существование комплексов нескольких типов. В относительно простых моделях постулируется, что координационное число обычно

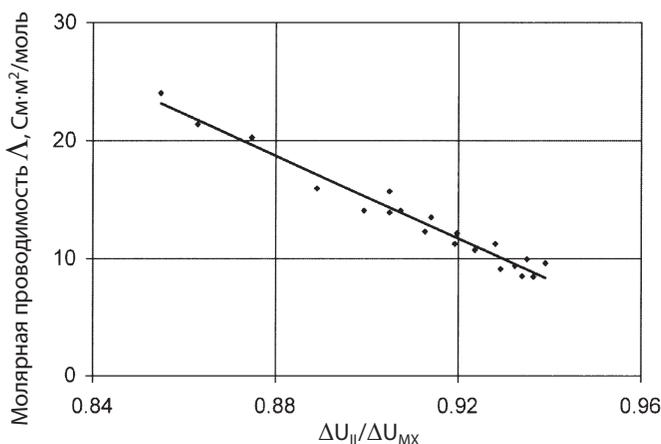


Рис. 1.3. Зависимость молярной проводимости различных щелочных галогенидов при $T = 1100$ К (для фторидов при 1270 К) от отношения энергии связи ΔU_{II} к внутренней энергии расплава ΔU_{MX} (по данным Хохлова¹⁷). (Воспроизводится с разрешения из¹⁸; © 1998, Trans Tech Publications)

равно 4 и наиболее часто образуются комплексы состава MeX_4^{3+} и XMe_4^{3+} (Смирнов и соавт.^{15, 16}). Кроме того, в расплавах могут существовать и свободные ионы, не связанные в комплексы. Первая стадия механизма переноса состоит в отделении свободного иона от комплекса, так чтобы он находился в свободном пространстве между частицами комплексов. Следующая стадия состоит в перемещении этого иона с одного места на другое. Свободный ион прекращает свое существование, когда занимает вакантное место в очередном комплексе. Этот механизм несколько напоминает миграцию междоузельных атомов в твердых телах (раздел 1.4). Такая модель миграции ионов в расплавах используется и для объяснения некоторых других свойств, например вязкости. Энергия активации суммарного процесса определяется относительной величиной энергии связи изолированных и комплексных ионов ΔU_{II} по сравнению с внутренней энергией расплава ΔU_{MX} . Зависимость молярной проводимости от отношения энергии связи к энергии расплава приведена на рис. 1.3.

Чтобы понять поведение смешанных электролитов типа $LiCl-KCl$, необходимо рассматривать большее число типов комплексов. Общая концепция помогает понять транспортные свойства и подобных смесей.

1.2.2. Стеклообразующие расплавы солей

До сих пор мы рассматривали жидкие фазы, состоящие исключительно из заряженных частиц. В некоторых солевых расплавах наблюдается отделение ионной фазы от нейтральной стеклообразной матрицы. Примером такого поведения может служить расплав состава 40 мол.% $Ca(NO_3)_2$ – 60 мол.% KNO_3 (CKN). Другим примером является система $CdF_2-LiF-AlF_3-PbF_2$. Некоторые стекла, одним из компонентов

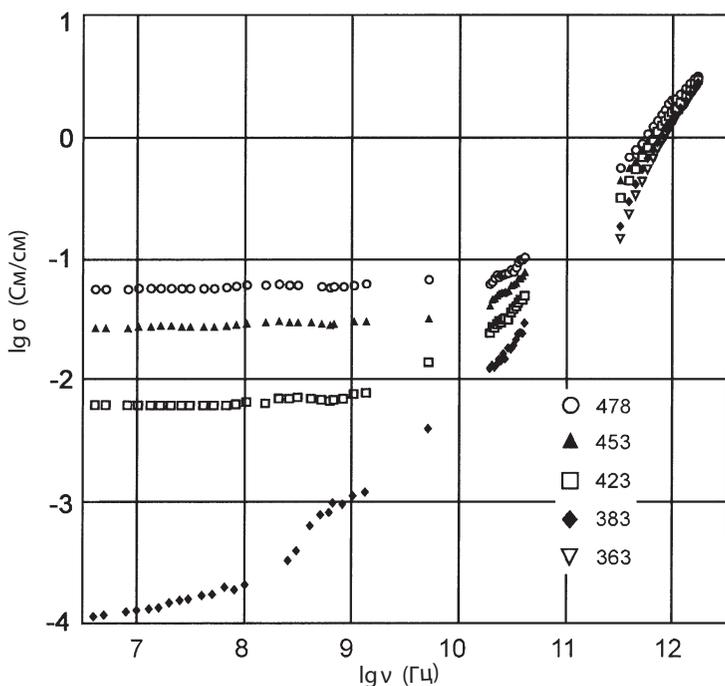


Рис. 1.4. Частотная зависимость действительной части импеданса состава 0.4 моль $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ + 0.6 моль KNO_3 (CKN) при различных температурах.^{18, 19} (Воспроизводится с разрешения из¹⁷; © 1998, Trans Tech Publications)

которых является соль металла, при плавлении ведут себя так же. В последнее время интенсивно изучаются стекла, содержащие ионы Li^+ , например молярного состава 0.6 LiCl –0.7 Li_2O –1.0 B_2O_3 .

Транспортные свойства в подобных системах преимущественно определяются структурой жидкой фазы, поэтому при их изучении большую роль играют методы исследования структуры (например ИК-спектроскопия, спектроскопия КР, рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов). Очень информативны измерения электропроводности при высоких частотах, поскольку разные фазы обладают разными временными постоянными. Этими методами была изучена температурная зависимость проводимости, вязкости сдвига и других транспортных характеристик. Пример зависимости электропроводности от частоты приведен на рис. 1.4.^{18, 19} В области сверхвысоких частот (> 0.1 ГГц) наблюдаются существенные изменения свойств. Теоретическое объяснение динамических явлений в таких системах при высоких частотах дано Нгаи.^{20, 21}

1.2.3. Ионные жидкости

Расплавы, жидкие при комнатной температуре (ионные жидкости), – новый класс ионных расплавов. Они состоят из органических (иногда также неорганических) ионов. Ионным жидкостям посвящен ряд обзоров.^{22, 23}