



В. ПЛИТ

ЭЛЕКТРОХИМИЯ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ



ИЗДАТЕЛЬСТВО

БИНОМ

УДК 544+620.22
ББК 24.57я73
П38

Плит В.

П38 Электрохимия в материаловедении / В. Плит ; пер. с англ. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. — 446 с. : ил.

ISBN 978-5-9963-0387-8

В учебном издании, автор которого — известный специалист в области электрохимии и материаловедения из Германии, имеющий большую педагогическую практику, изложены основы электрохимии в объеме, достаточном для решения прикладных задач материаловедения. Даны основные понятия электрохимии (электролитическая диссоциация, электродные потенциалы, двойной электрический слой и др.), базовые представления об атомном и электронном строении твердых тел. Подробно рассмотрены процессы переноса заряда и массопереноса, электроосаждение металлов, полупроводниковые оксидные материалы и проводящие полимеры. Особое внимание уделено явлению коррозии и методам защиты от нее. Кратко обсуждаются композитные материалы, получаемые электрохимическими методами. Книга содержит обширную библиографию, имеется подробный предметный указатель.

Для студентов и аспирантов университетов, химических и технических вузов, а также специалистов в области наук о материалах.

УДК 544+620.22
ББК 24.57я73

Учебное издание

Плит Вальдфрид

ЭЛЕКТРОХИМИЯ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ

Ведущий редактор канд. хим. наук *Т. И. Почкаева*
Редактор канд. хим. наук *Е. Э. Григорьева*. Художник *Н. А. Новак*
Технический редактор *Е. В. Денюкова*
Компьютерная верстка: *К. А. Мордвинцев*

Подписано в печать 06.03.14. Формат 70×100/16.

Усл. печ. л. 36,4. Тираж 100 экз. Заказ 3096

Издательство «БИНОМ. Лаборатория знаний»

125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3

Телефон: (499) 157-5272, e-mail: binom@Lbz.ru, http://www.Lbz.ru

Отпечатано способом ролевой струйной печати
в ОАО «Первая Образцовая типография» филиал «Чеховский Печатный Двор»
142300, Московская область, г. Чехов, ул. Полиграфистов, д. 1
Сайт: www.chpd.ru, E-mail: sales@chpd.ru, т/ф. 8(496)726-54-10

yright © 2008, Elsevier BV. All rights reserved
This edition of *ELECTROCHEMISTRY FOR MATERIALS SCIENCE*
by Waldfried Plieth is published
by arrangement with ELSEVIER BV
of Radarweg 29, 1043 NX Amsterdam,
Netherlands. ISBN 978-0444-52792-9

© Перевод на русский язык, оформление,
БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014

ISBN 978-5-9963-0387-8

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

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_xAu_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.	Индукцированное 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

Наноэлектрохимия	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