

# ЭЛЕКТРОХИМИЯ

*Структура, системы и материалы. История.*

*Васильев Сергей Юрьевич*

*(wasq@elch.chem.msu.ru)*

<http://www.elch.chem.msu.ru/rus/prgfnm.htm>

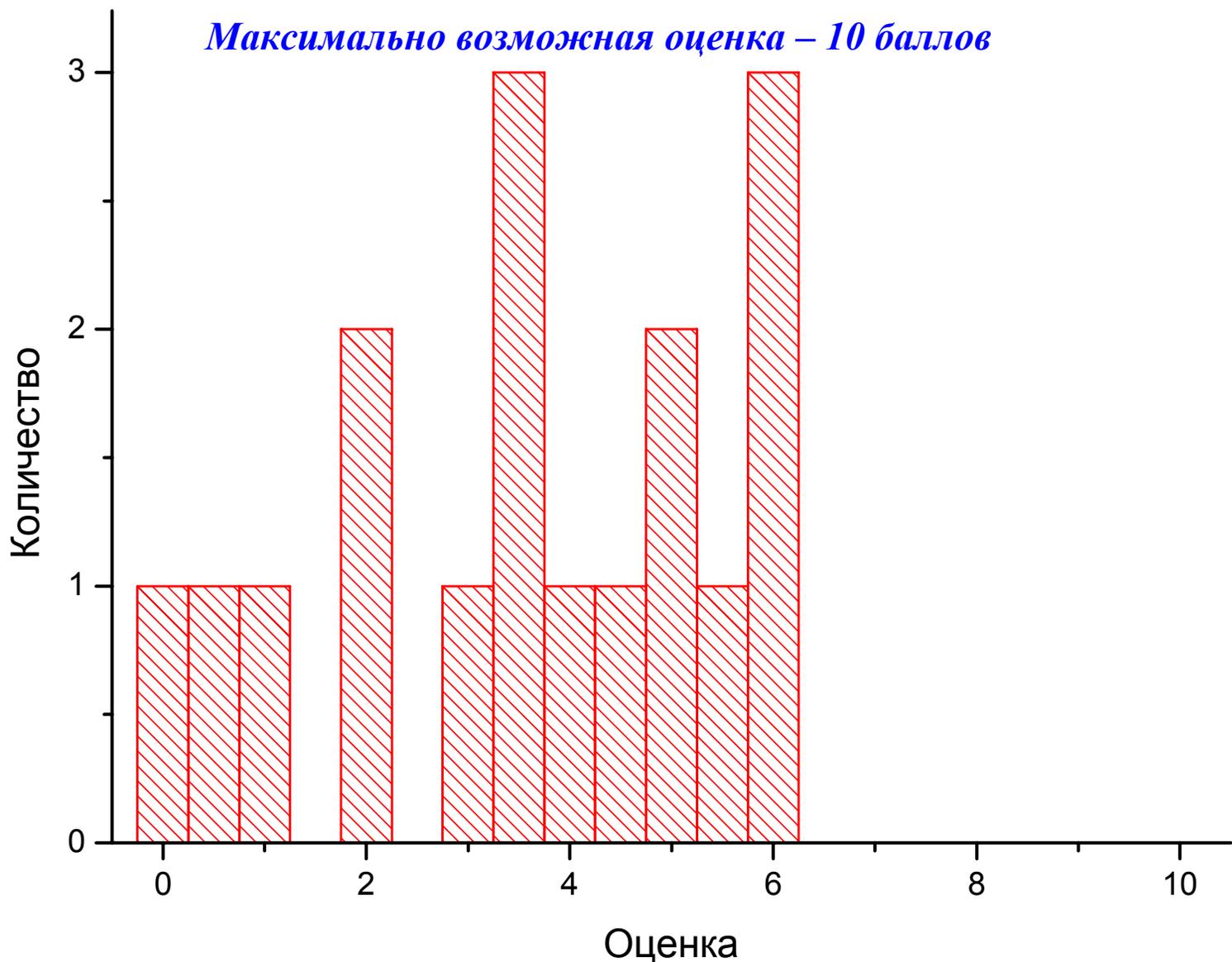
# Программа

<http://www.elch.chem.msu.ru/rus/prgfnm.htm>

8/09	(1) История и структура электрохимии, основные понятия (электроды, ячейка, материалы электрохимических систем). (2) Полярные жидкости, растворы – равновесные свойства.	
15/09	(3) Неравновесные явления в растворах электролитов. (4) Электрохимическая термодинамика.	Домашнее задание <a href="#">Справочные материалы</a>
22/09	<b>Семинар</b> (5) Адсорбция и другие поверхностные явления.	
29/09	(6) In situ методы исследования адсорбатов на электрохимических межфазных границах. <b>Контрольная работа</b>	
6/10	(7) Кинетика стадии массопереноса. (8) Кинетика стадии переноса заряда.	Домашнее задание
13/10	(9) Кинетика многостадийных процессов. <b>Семинар</b>	
20/10	(10) Источники тока – батарейки ... <b>Контрольная работа</b>	
27/10	(11), (12) Источники тока – ... аккумуляторы и топливные элементы.	
3/11	(13), (14) Электроосаждение металлов, сплавов, соединений.	Домашнее задание
10/11	(15), (16) Коррозия и защита от коррозии. Размерная обработка. Электрополировка.	
17/11	(Д.Тюрин) Сольватированный электрон в химии: структура, динамика, реакции.	
24/11	(Д.Тюрин) Основы радиационной химии и принципы радиационного модифицирования материалов.	
1/12	<b>Семинар</b> (17) Конденсаторы, электрохромные устройства. Электрохимические сенсоры.	
8/12	(18) Электрохимическое наноструктурирование. <b>Итоговая контрольная работа</b>	
декабрь	Переписывание контрольных работ, экзаменационные встречи, дискуссии и консультации.	

# Результаты I контрольной работы в 2018 г.

*Максимально возможная оценка – 10 баллов*



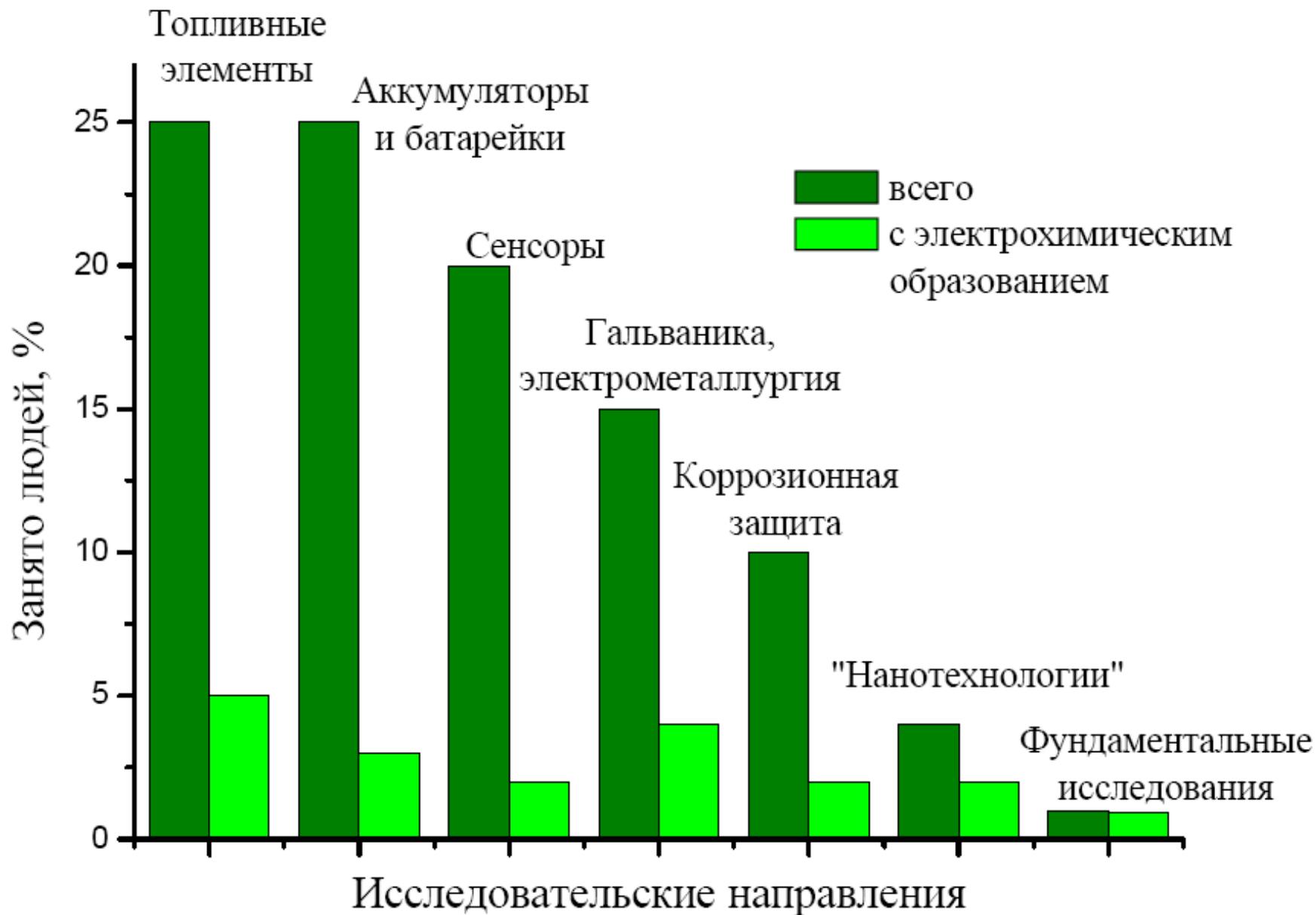
Не «прошли» — 10 человек

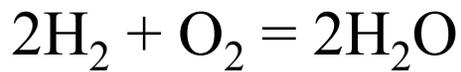
Не писал — 1 человек

# Рекомендуемая литература

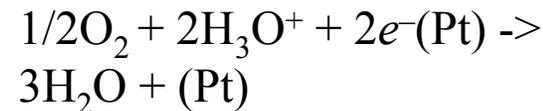
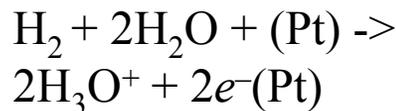
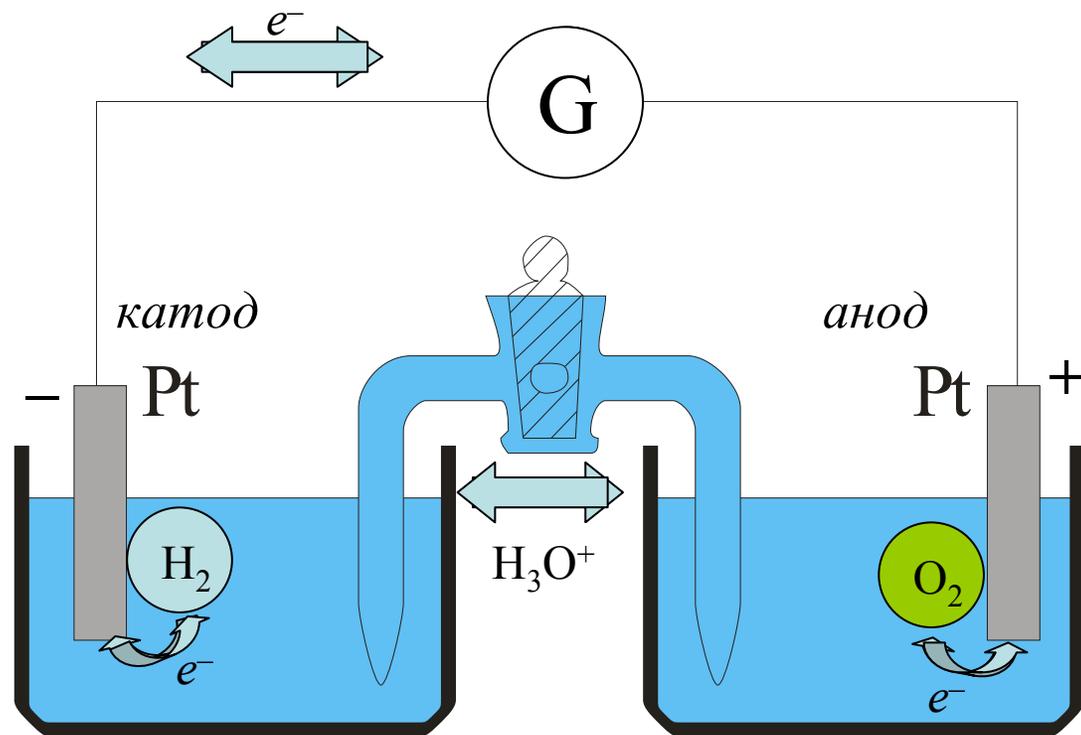
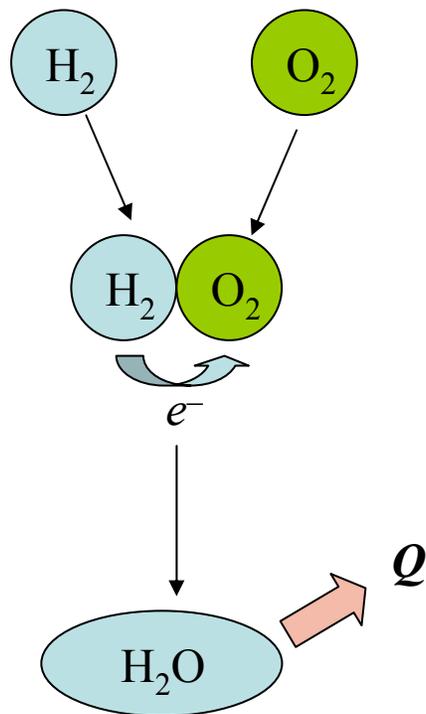
1. Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий, Г.А.Цирлина, «Электрохимия», изд. «Химия», М., 2001 г.; **второе издание «КолосС-Химия», М., 2006 г.**  
**третье издание «Лань», С-Пб., 2015 г.**
2. Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий, «Электрохимия», изд. «Высшая школа», М., 1987 г.
3. Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий, «Введение в электрохимическую кинетику», изд. «Высшая школа», М., 1983 г.
4. А.Н.Фрумкин, В.С.Багоцкий, З.А.Иофа, Б.Н.Кабанов, «Кинетика электродных процессов», изд. МГУ, 1952 г.
5. В.С.Багоцкий, «Основы электрохимии», изд. «Химия», Л., 1988 г.
6. И.Корыта, И.Дворжак, В.Богачкова, «Электрохимия», изд. «Мир», М., 1977 г.
7. Дж.Ньюмен, «Электрохимические системы», изд. «Мир», М., 1977 г.
8. К.Феттер, «Электрохимическая кинетика», изд. «Химия», М., 1967 г.

# Рынок труда



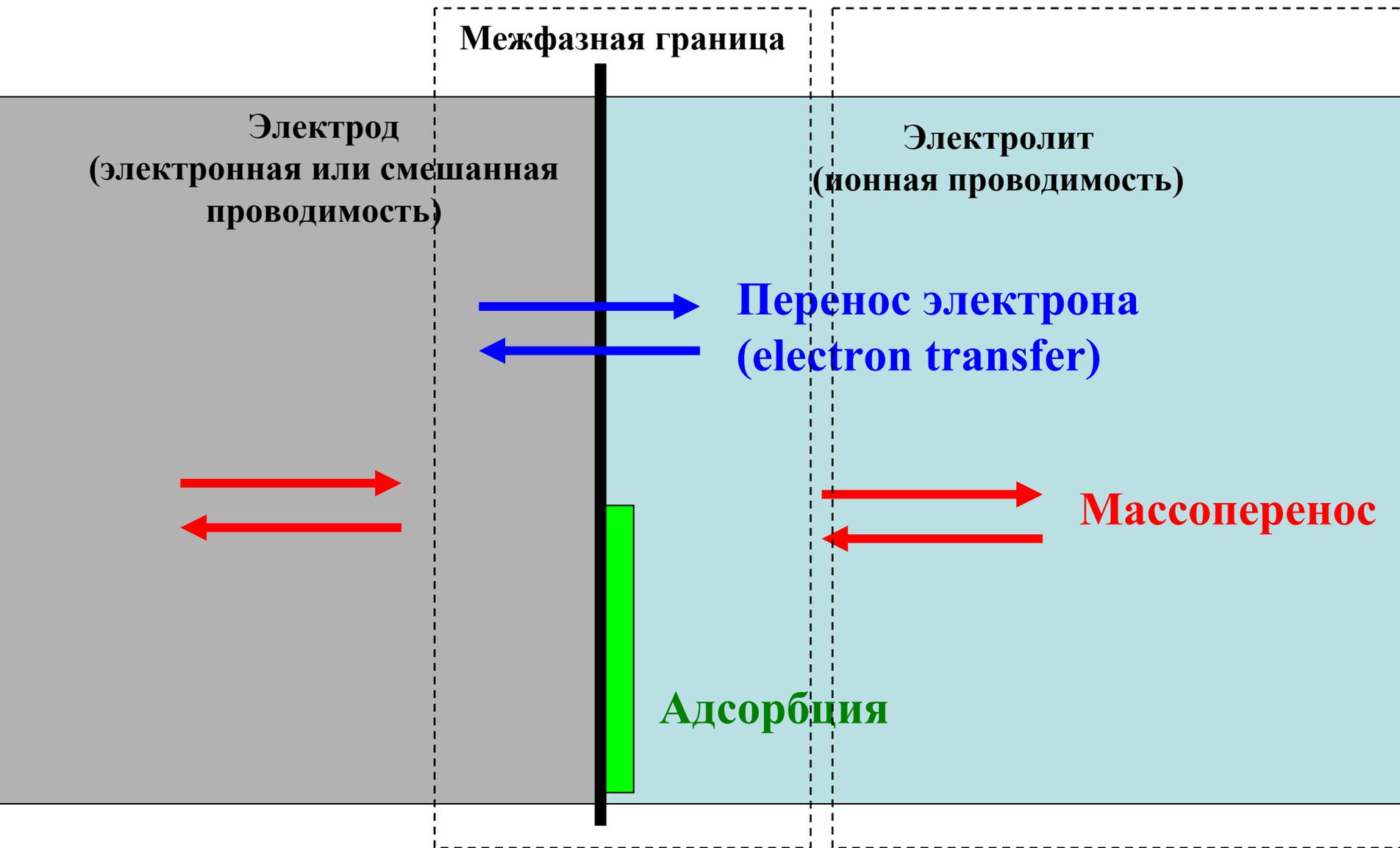


Пространственное разделение процессов окисления и восстановления



**Электрохимия** — это раздел химической науки, в котором изучаются физико-химические свойства конденсированных ионных систем, а также процессы и явления на границах раздела фаз с участием заряженных частиц (электронов или ионов).

# Составляющие электрохимических систем и важнейшие явления



*Электрохимия гетерогенных систем*

*Теория электролитов*

# Электрохимия и материаловедение

Электрохимическое  
**поведение** материалов



Электрохимическое  
**получение** материалов

→ Работа **электрохимических устройств**

- Источники тока
- Сенсоры
- Преобразователи

- Электросинтез
- Нанесение покрытий
- Микро- и наноструктурирование

→ **Электрохимические технологии**

- Электролиз
- Обработка поверхности

# Объекты

## Конденсированные ионные системы

Растворы электролитов

- протонные (водные и др.)
- апротонные

Хлорный электролиз

Гальваника

Литиевые источники тока

Ионные расплавы

- высокотемпературные
- органические ионные жидкости

Электрометаллургия

Газовые сенсоры

Сверхкритические жидкости

Твердые электролиты

Топливные элементы

Твердые полимерные электролиты

## Электродные материалы

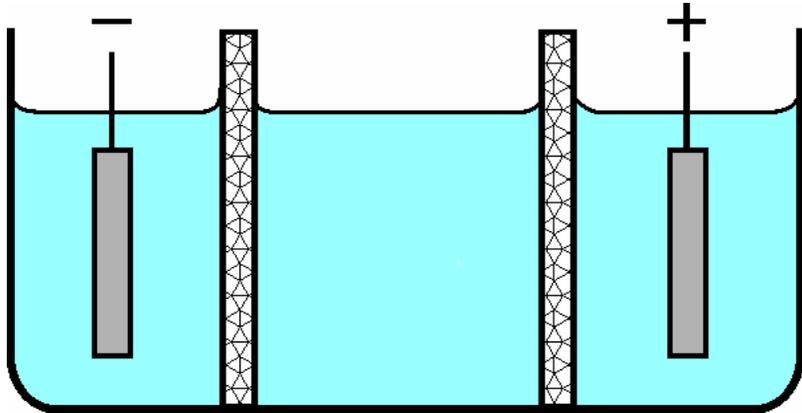
Металлы и сплавы

Неорганические полупроводники

Проводящие полимеры

# Электрохимическая ячейка

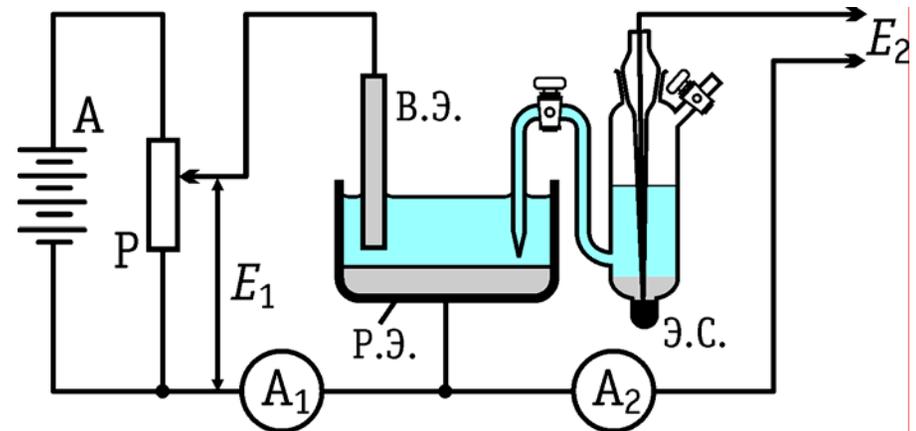
## Двухэлектродная (прикладная электрохимия)



$$U = \Delta E_1 + \Delta E_2 + iR$$

- Разделенные или неразделенные пространства
- Открытые и герметичные
- Симметрия распределения линий тока
- Термостатирование

## Трехэлектродная



Рабочий электрод (Working, WE)

Вспомогательный электрод (Counter, CE, Auxiliary, AE)

Электрод сравнения (Reference, RE)

$$E_1 = \Delta E_{WE} + \Delta E_{CE} + i_1 R_1$$

$$E_2 = \Delta E_{WE} + \Delta E_{RE} + i_2 R_2 = \Delta E_{WE} + const$$

**Возможность контроля потенциала  
отдельного электрода**

# Прибор для регулировки потенциала электрода — потенциостат

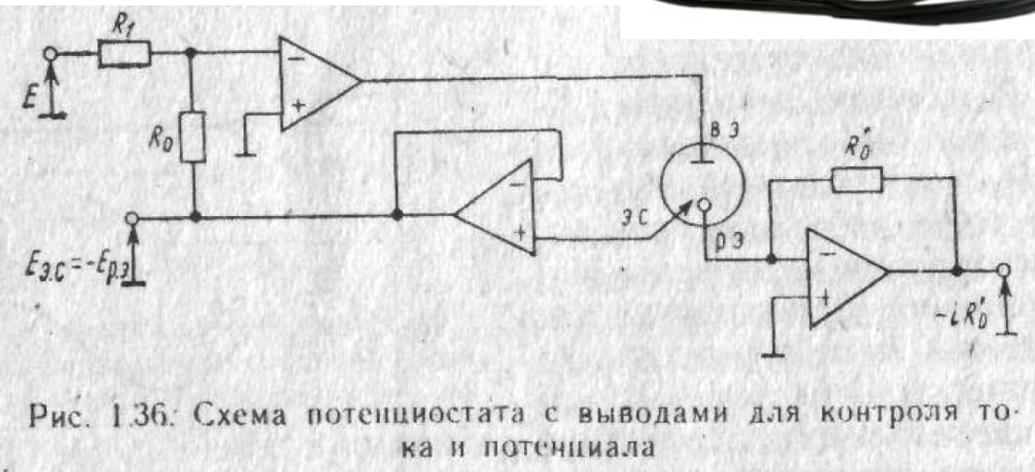
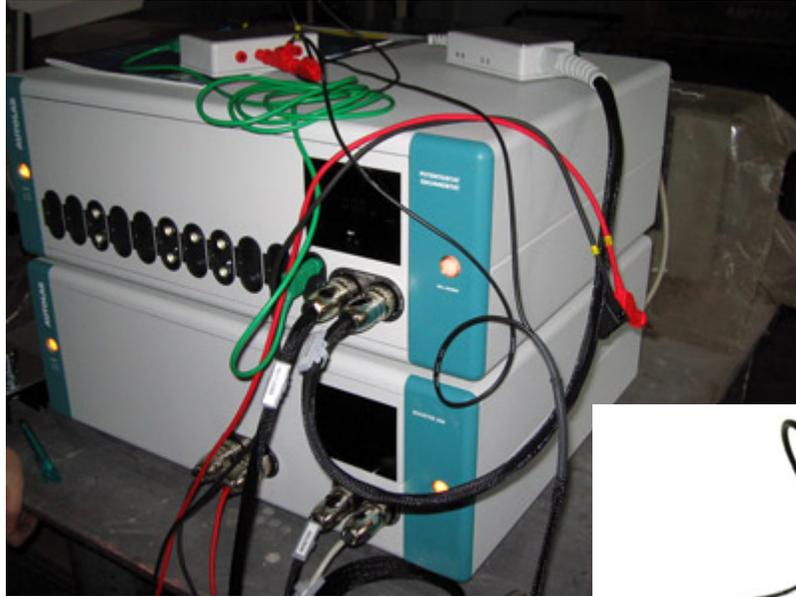


Рис. 1.36. Схема потенциостата с выводами для контроля тока и потенциала

# Рождение электрохимии



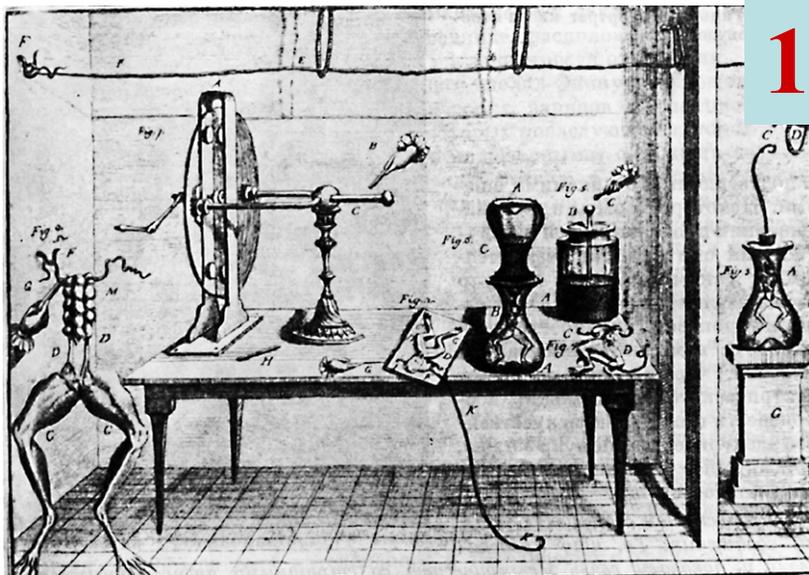
*«Без химии путь к познанию истинной природы электричества закрыт.»*

*М.В.Ломоносов*

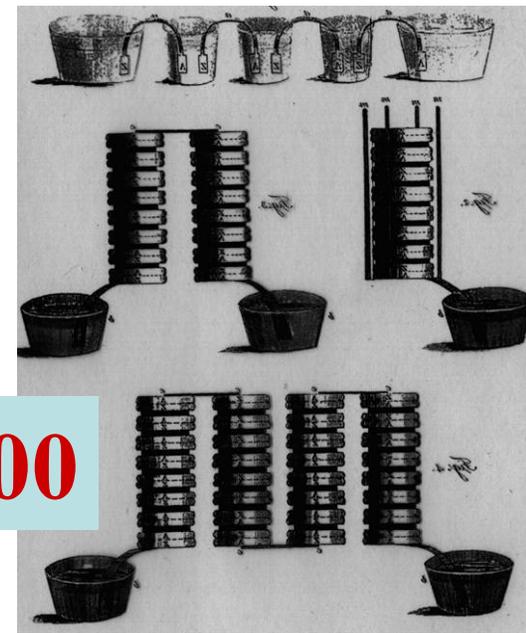
**Луиджи (Алоизий)  
Гальвани (1737-1798)**



**Алессандро Вольты  
(1745-1827)**



**1791**



**1797-1800**

# Первые шаги...

**Дэви, Николсон**

**Карлейль:**  
*электролиз  
воды*

1800-1803

**Дэви:**

*электро-  
металлургия*

1807

**Фарадей:**

*законы  
электролиза*

1833-1834

**Фарадей:**

*законы*

1838

**Якоби:**

*гальвано-  
пластика*

**Фик:**

*законы  
диффузии*

1857

1865

1874

**Теория  
Аррениуса**

1887

1894

1809

**Гротгус:**

*механизм протекания  
тока через растворы*

**Клаузиус:**

*ионы появляются  
не только  
под действием поля*

1853-59, Гитторф:  
*числа переноса*

**Кольрауш,  
Гейдвайлер:**  
*Ионное произ-  
ведение воды*

**Кольрауш:** *ионные  
электропроводности*

**Растворы**

**В 1807 году, когда Фарадею было всего 16 лет, в Московском университете **Федор Федорович Рейсс** открыл явления **электрофореза и электроосмоса****



Ferdinand Friederich v. Reuß  
1778 - 1852

**Ф.Ф. Рейсс  
(1778-1852)**



**Майкл Фарадей  
(1791-1867)**



# 1838: гальванопластика (гальваностереотипия)

Борис Семенович  
(Мориц Германн) Якоби  
(1801-1874)

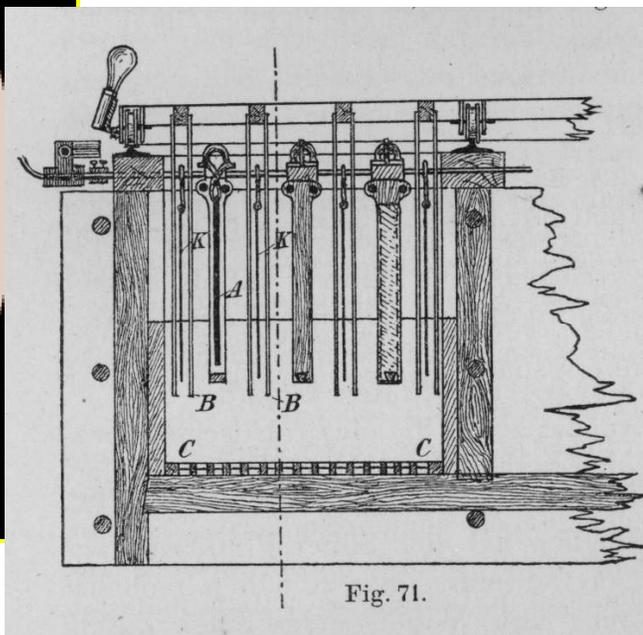
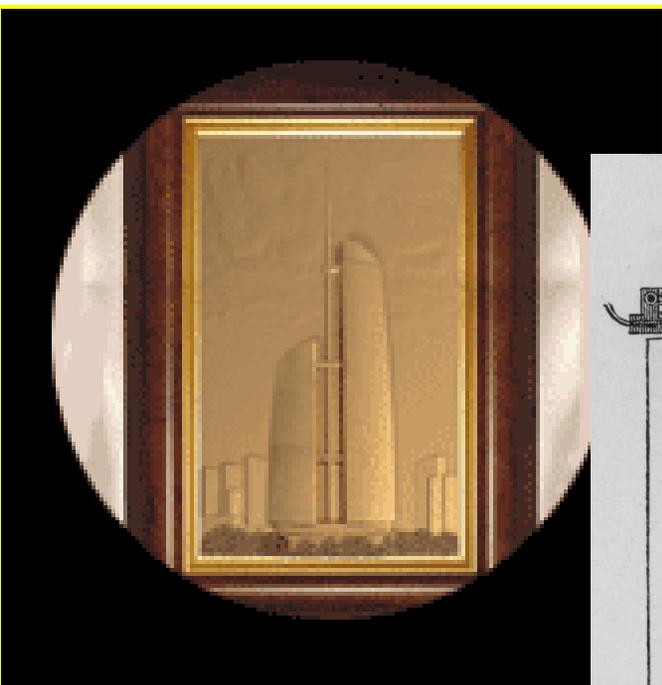


Fig. 71.

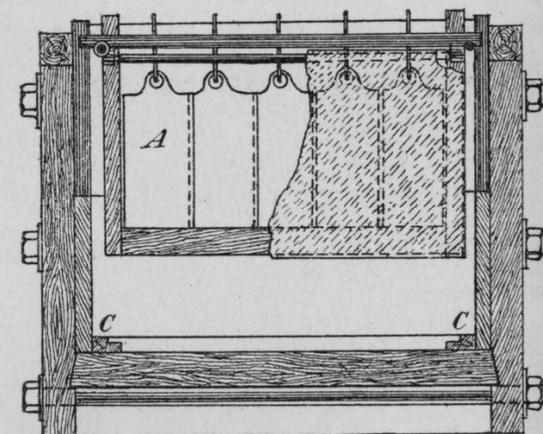


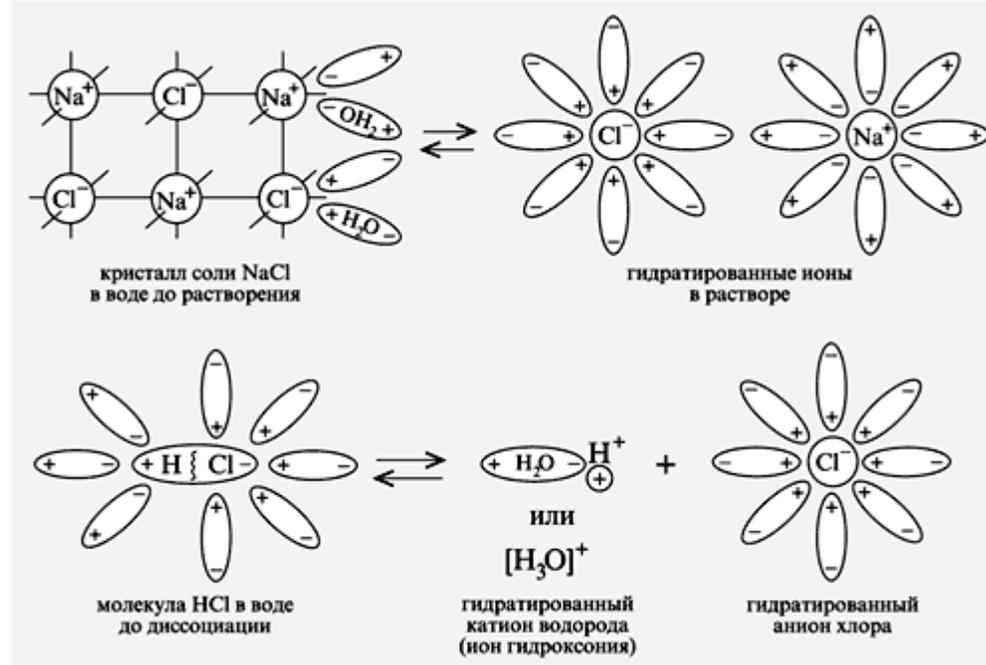
Fig. 72.

# Теория электролитической диссоциации



Сванте Аррениус  
(1859-1927)

Нобелевская премия по  
химии 1903 г.





**Дмитрий Иванович  
Менделеев (1834-1907)**

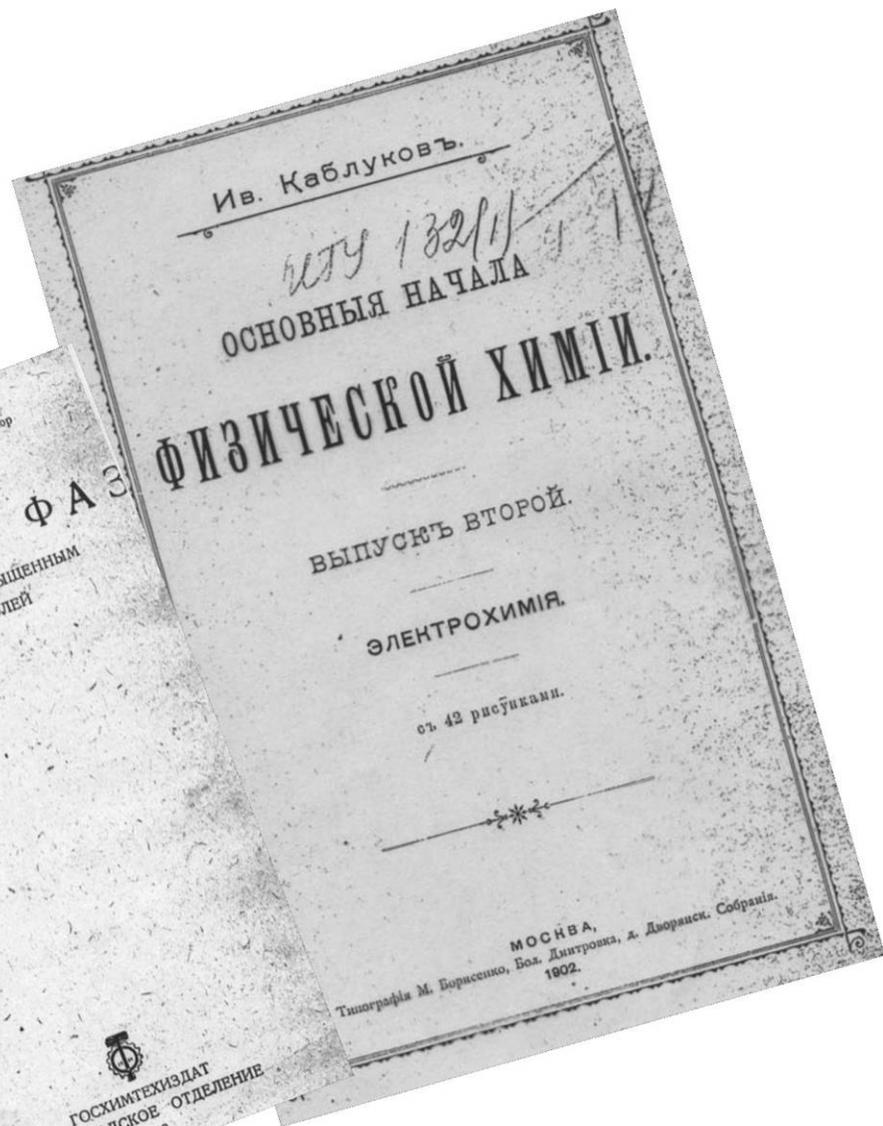
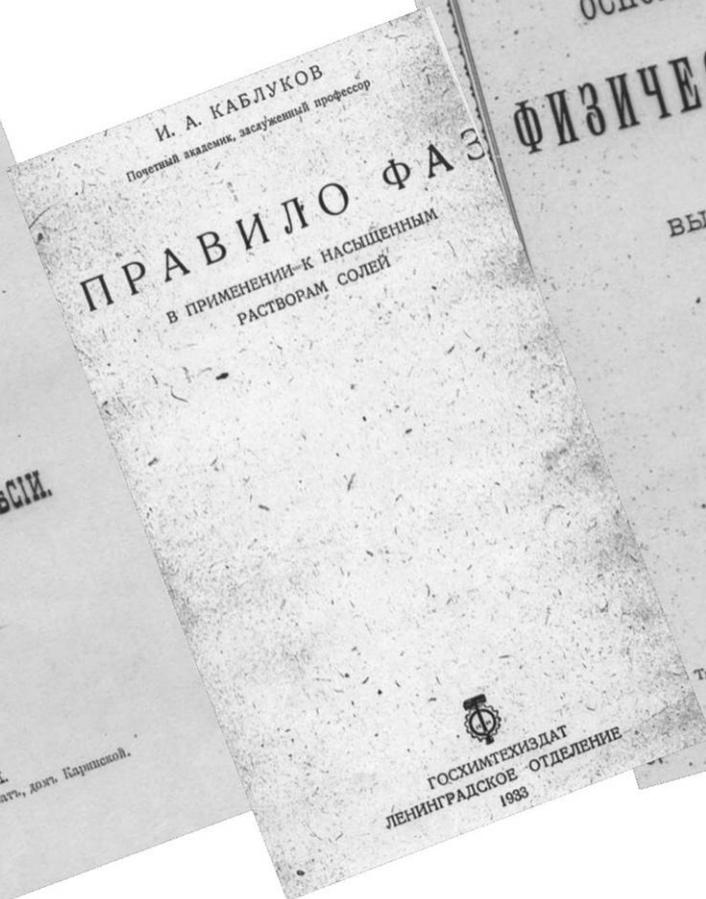
**Противник и  
тайный сторонник  
теории  
электролитической  
диссоциации**



**Иван Алексеевич  
Каблуков (1857-1942)**

**1887 - И.А.Каблуков обнаруживает  
эффект аномальной электропроводности**

**И.А.Каблуков - автор  
первых учебных пособий  
по электрохимии,**



**бережно  
хранимых в нашей библиотеке**

# **ЭЛЕКТРОХИМИЯ В МГУ, шаги к электрохимической кинетике**



**Алексей Петрович Соколов (1854-1928)**

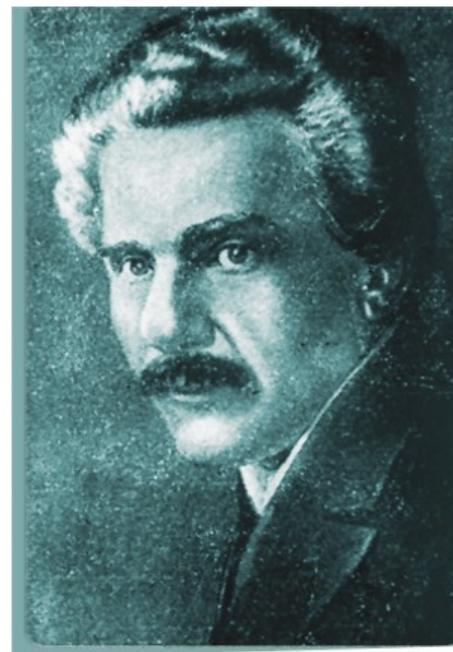
**Зав. кафедрой теоретической физики физмат  
факультета МГУ**

**1887 - применение переменного тока  
для изучения электрохимических систем;**

**1890 - решение нестационарной  
диффузионной задачи при электролизе**

# **ЭЛЕКТРОХИМИЯ В МГУ, шаги к электрохимической кинетике**

**1911 - Е.И.Шпитальский,  
открытие электрополировки**



**Евгений Иванович  
Шпитальский  
(1879-1931)**

**1930 - Н.И.Кобозев и Н.И.Некрасов,  
установление роли адсорбции  
в электродных процессах**

**С 1930 - А.Н.Фрумкин заведует лабораторией  
технической электрохимии**

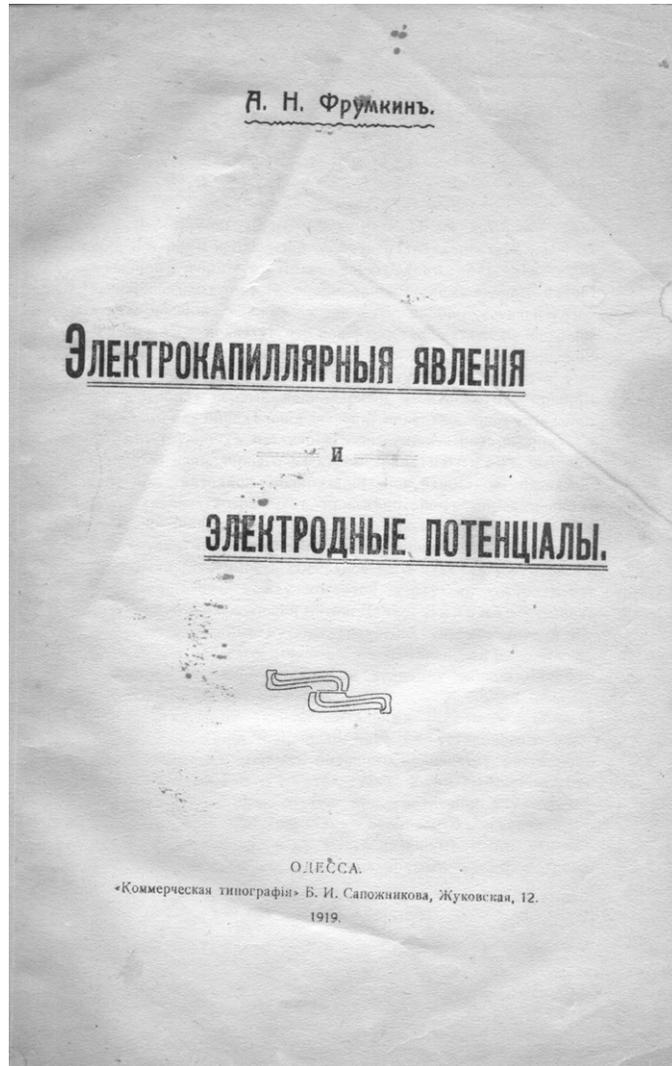


**Александр  
Наумович  
Фрумкин**

**(1895-1976)**

*основатель кафедры  
электрохимии  
(1933)*

Литературная Одесса тех лет хорошо известна по мемуарам. Об Одессе научной воспоминаний почти нет, а между тем и в этом кругу жизнь шла весьма задорная и оживленная.



## А.Н.Фрумкин





**В 1933 году А.Н.Фрумкин совершил прорыв в электрохимической кинетике -**

**- создал теорию замедленного разряда, связывающую скорость электродной реакции и строение заряженной межфазной границы**

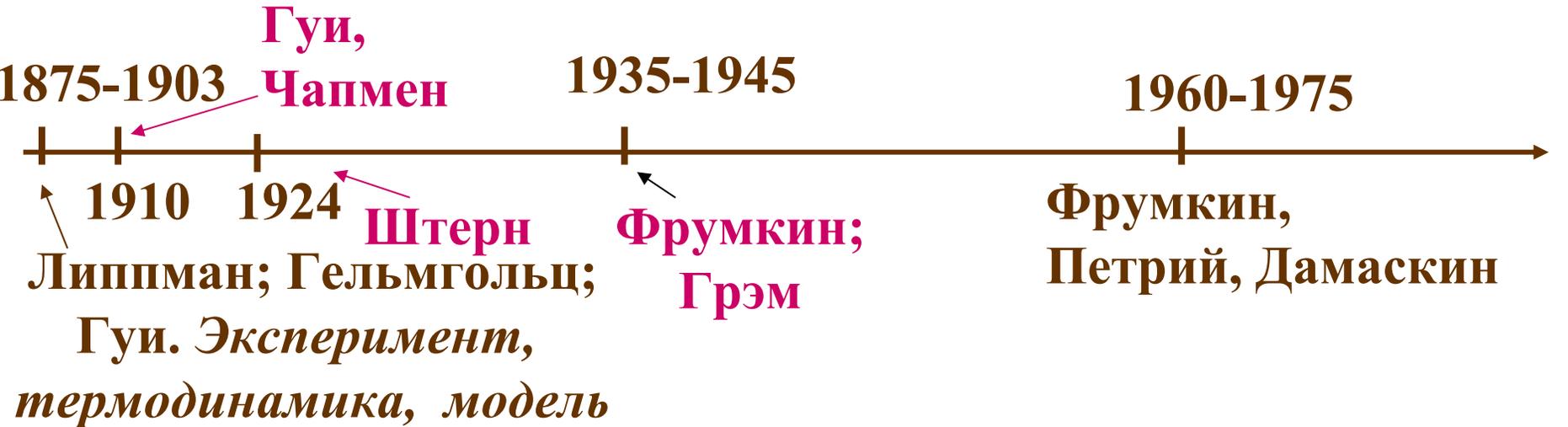
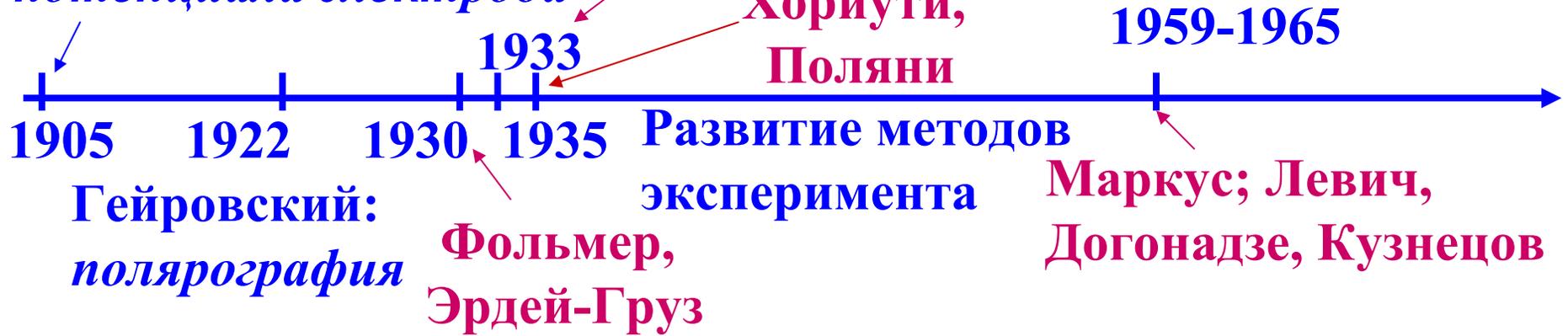
**Это определило два основных взаимосвязанных направления работы кафедры электрохимии.**

*1938, в НИФХИ им. Л.Я.Карпова*

# Табель: Дальнейшее развитие

Кинетика

зависимость тока от  
потенциала электрода

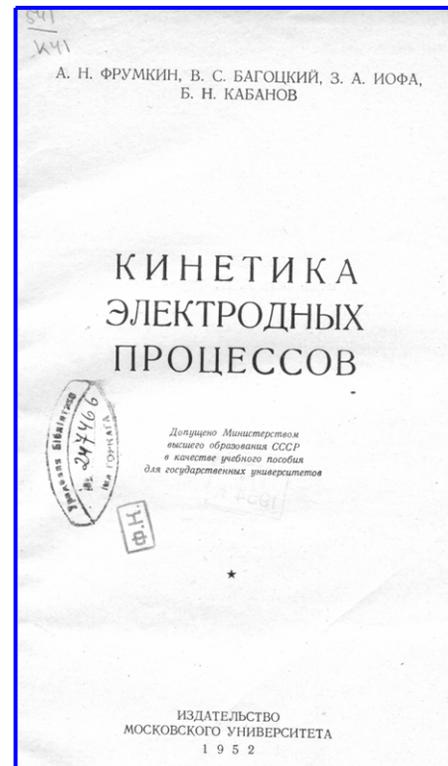


Строение заряженной  
межфазной границы

# 1952

**А.Н.Фрумкин, В.С.Багоцкий,  
З.А.Иофа, Б.Н.Кабанов,**

**«Кинетика электродных процессов» -  
- первый фундаментальный учебник  
по электрохимической кинетике**



сопровождается бы большим перенапряжением. Следы мышьяка, платины и др. веществ в электролите свинцового аккумулятора являются исключительно вредными именно потому, что эти вещества снижают перенапряжение водорода на свинце, и в присутствии их большая часть химической энергии аккумулятора тратится на бесполезное выделение водорода на отрицательном электроде (саморазряд аккумулятора).

Приведенные примеры показывают, что при решении практических вопросов часто бывает полезным теми или другими путями понижать или повышать водородное перенапряжение на разных электродах. Это может быть достигнуто правильным подбором материала и состояния поверхности электрода, состава раствора и, наконец, режима электролиза—

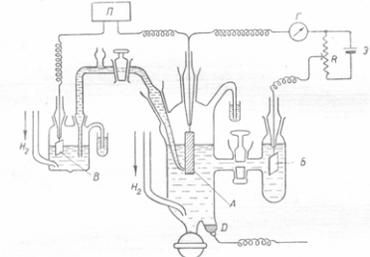


Рис. 65. Схема прибора для измерения водородного перенапряжения: А—исследуемый электрод, В—вспомогательный электрод для поляризации, С—водородный электрод для измерений потенциала, Г—гальванометр, Д—вспомогательный электрод для очистки раствора, П—потенциометр, R—реостат, З—источник тока

температуры, плотности тока и т. д. Задача эта может быть решена только на основе тщательного изучения влияния всех этих факторов в отдельности на кинетику процесса катодного выделения водорода.

Методы измерения перенапряжения сводятся к измерению потенциала электрода во время прохождения через него электрического тока. Измерения можно производить, например, по схеме, изображенной на рис. 65.

Исследуемый электрод А поляризуется при помощи вспомогательного электрода В, т. е. через цепь, состоящую из этих двух электродов, пропускается ток от внешнего источника З. При изучении процесса восстановления ионов водорода изучаемый электрод включается катодом. Сила тока регулируется реостатом R и отсчитывается при помощи амперметра или гальванометра Г. Потенциал  $\varphi_A$  электрода А не может быть измерен по отношению к вспомогательному электроду В, так как при прохождении тока потенциал этого электрода также смещается. По этой причине потенциал  $\varphi_A$  определяется при помощи второго вспомогательного электрода В, через который ток не проходит и потенциал которого поэтому остается постоянным. Разность потенциалов  $\varphi_A - \varphi_B$  может быть измерена

1957



*Obverse*



*Reverse*

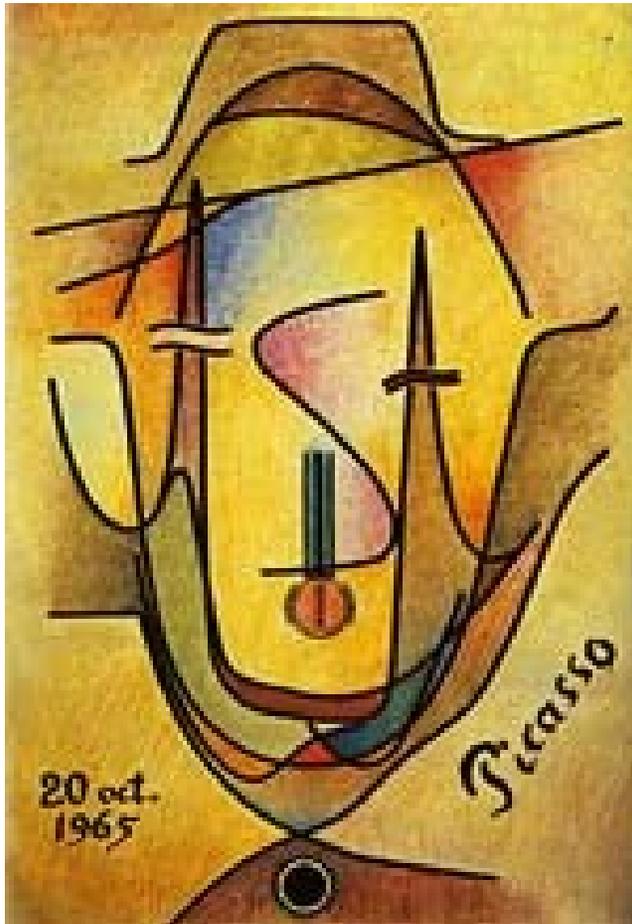


**Палладиевая медаль -  
- главная международная  
научная награда  
по электрохимии**

**С Дж.О'М. Бокрисом  
(США), любимым  
научным оппонентом**

*Александр Наумович*

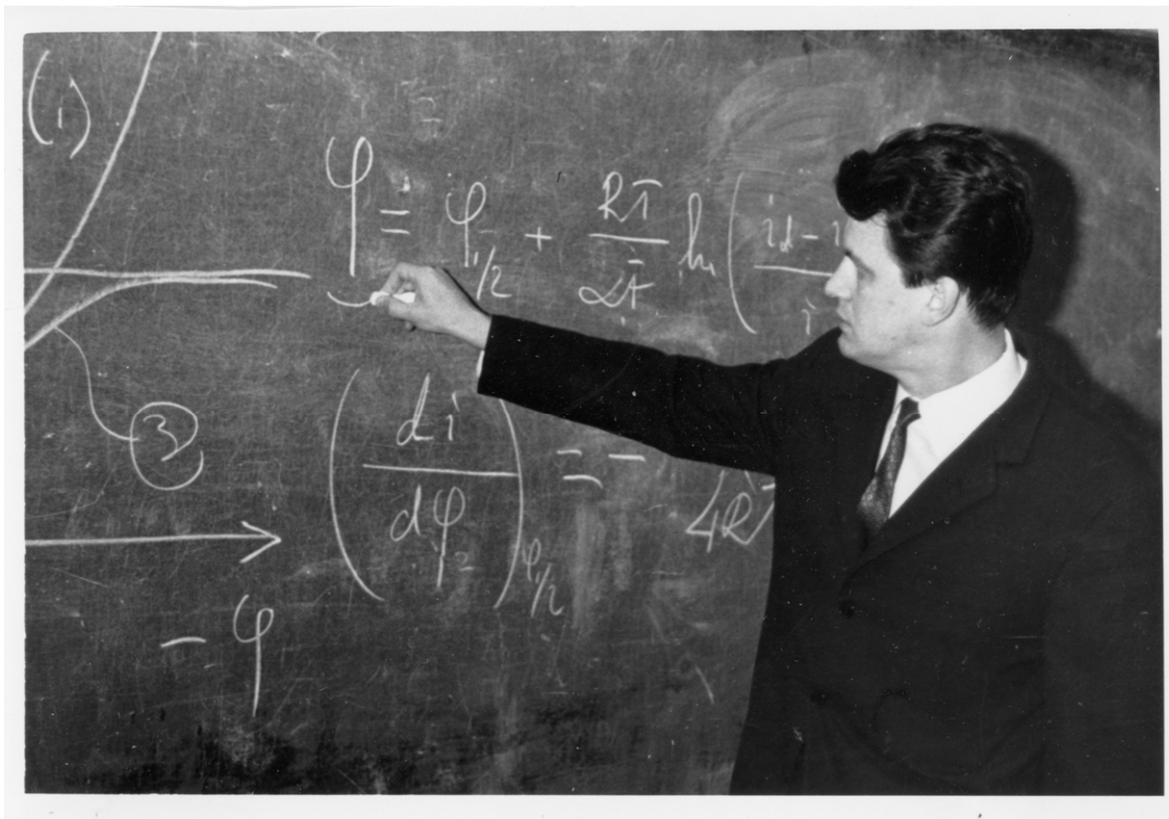
*и шедевры мировой живописи*



«In order to honour the late **Professor Alexander N. Frumkin** and his many contributions to science, particularly to the field of fundamental electrochemistry, the International Society of Electrochemistry (ISE) has established the "Frumkin Memorial Medal".

The award was donated by Professor E.G. Perevalova-Frumkin, the Frumkin Institute of Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, and the Department of Electrochemistry of the Faculty of Chemistry, Moscow State University.

The award, to be given once every two years, recognises the outstanding contribution of a living individual over his/her life in the field of fundamental electrochemistry.



**Профессор Борис Борисович Дамаскин - лауреат Фрумкинской медали Международного Электрохимического Общества 2005 года, заведующий кафедрой электрохимии в период 1976 – 1998 г.**



**Профессор Олег Александрович Петрий - лауреат Фрумкинской медали Международного Электрохимического Общества 2009 года, заведующий кафедрой электрохимии в период 1998 - 2008 г.**

**Лаборатория двойного слоя  
и электрохимической кинетики  
(Б.Б.Дамаскин)**

**Лаборатория  
электрокатализа  
и коррозии (О.А.Петрий)**

**Лаборатория  
материалов для  
электрохимических  
процессов (2013 г.)**

# **КАФЕДРА ЭЛЕКТРОХИМИИ**

**Лаборатория  
фундаментальных  
исследований проблем  
получения алюминия  
(2006 г.)**

**Лаборатория  
электрохимической энергетики  
(Б.И.Подловченко)**

**Лаборатория  
радиационной химии  
(В.И.Фельдман)**

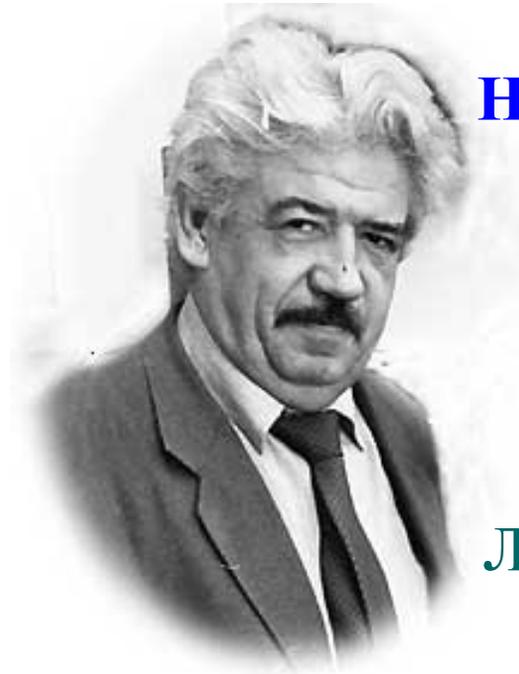
# 1953 - создание лаборатории радиационной химии



*Заведующий  
лабораторией*  
**Владимир Исаевич  
Фельдман**



**Наталья Алексеевна  
БАХ (1895-1979)**



**Ленар Тимофеевич  
БУГАЕНКО  
(1930-2005)**