

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и
медицинской химии Российской академии наук
(ФИЦ ПХФ и МХ РАН)**



«Утверждаю»

и.о. директора ФИЦ ПХФ и МХ РАН
чл.-корр РАН И.В. Ломоносов

2023 г.

**ПРОГРАММА-МИНИМУМ
кандидатского экзамена по научной специальности
1.4.6. Электрохимия
по химическим наукам**

Черноголовка 2023 г.

Введение

В основу настоящей программы положены следующие дисциплины:

- теоретическая электрохимия,
- электрохимические методы анализа (электроаналитическая химия),
- электрохимические источники энергии,
- фотовольтаические преобразователи энергии.

Программа разработана на основе паспорта специальности 1.4.6 Электрохимия, утвержденного приказом Минобрнауки РФ № 118 от 24.02.2021 г.

Основные вопросы

1. Общие вопросы электрохимии

Предмет современной электрохимии и ее направления. Место электрохимии среди других наук. Основные исторические этапы развития электрохимии. Области применения электрохимии и современные проблемы.

2. Равновесные и неравновесные свойства электролитов

Классификация электролитов. Основные особенности и примеры жидких, твердых и полимерных электролитов.

Растворы электролитов. Типы растворителей и их свойства. Структура растворов. Ион-дипольное взаимодействие и причины устойчивого сосуществования катионов и анионов внутри полярных жидкостей. Энергия сольватации ионов.

Термодинамика растворов электролитов. Стандартные химические потенциалы, активности и коэффициенты активности ионов и электролита в целом. Ионные равновесия в разбавленных растворах электролитов. Ионные равновесия в растворах кислот и оснований в представлениях теории Бренстеда. Константы равновесия и степень диссоциации.

Виды ион-ионного взаимодействия в растворах электролитов, ассоциация ионов. Теория Дебая-Хюккеля. Уравнения для потенциала ионной атмосферы и для коэффициента активности. Применение теории Дебая-Хюккеля к растворам сильных и слабых электролитов. Современное состояние теории растворов электролитов. Корреляционные подходы к сравнению свойств растворителей. Спектроскопические методы исследования растворов электролитов. Состояние ионов в растворе.

Неравновесные явления в растворах электролитов: диффузия, миграция и химические реакции в растворах с участием ионов. Вклады диффузии и миграции в потоки компонентов раствора. Подвижность. Проводимость электролитов. Понятие удельной, парциальной, эквивалентной и молярной электропроводностей. Закон Кольрауша. Числа переноса и методы их определения. Причина аномальной подвижности некоторых ионов в растворах электролитов. Коэффициент диффузии. Соотношения Нернста-Эйнштейна и

Стокса-Эйнштейна; влияние вязкости среды на транспортные явления в растворах. Уравнения Нернста-Планка. Уравнение непрерывности.

Интерпретация явлений электропроводности с точки зрения теории Дебая-Хюккеля (электрофоретический и релаксационный эффекты; уравнение Онзагера; эффекты Вина и Дебая-Фалькенгагена).

Представление о структуре и электропроводности неводных растворов, расплавов и твердых электролитов. Электропроводность твердых электролитов. Виды разупорядоченности в ионных кристаллах. Механизмы ионного переноса в твердых телах. Каналы проводимости.

Классификация твердых электролитов. Анион-, протон- и катионпроводящие твердые электролиты. Твердые электролиты с проводимостью по катионам щелочных металлов. Некристаллические твердые электролиты, их особенности. Кристаллогидраты кислот и солей. Протонные твердые электролиты на основе гидросульфатов.

Гелевые электролиты и системы с полимерной матрицей. Эффекты поперечного размера пор в ионном транспорте. Равновесие ионного обмена. Понятие о пермселективности.

Полимерные электролиты. Типы полимерных электролитов. Электропроводность полимерных электролитов. Механизмы транспорта, поры и подвижность полимерных цепей.

3. Основы термодинамики гетерогенных электрохимических систем

Понятие об электрохимическом потенциале. Условие электрохимического равновесия на отдельной межфазной границе и в электрохимической цепи. Скачки потенциала на границах раздела фаз; разности Гальвани- и Вольта-потенциалов. Понятие электродного потенциала. Понятие "правильно разомкнутой электрохимической цепи". ЭДС электрохимической цепи. Уравнения Нернста для границы электрод/раствор и для ЭДС цепи. Стандартный и формальный электродные потенциалы. Взаимные превращения химической и электрической энергии в электрохимической системе.

Термодинамика гальванического элемента; уравнение Гиббса-Гельмгольца. Влияние рН на электродные процессы. Электродный потенциал рН-зависимых реакций. Диаграммы Пурбэ. Влияние температуры на электродный потенциал. Особенности определения электродного потенциала в неводных электролитах.

Электрохимическое равновесие для переноса ионов на границе двух несмешивающихся жидкостей, на мембранах через границу ионообменная мембрана/раствор электролита и в ион-селективных электродах. Жидкостное соединение и диффузионный потенциал. Понятия коионов и противоионов. Потенциал Доннана. Мембранный потенциал.

4. Двойной электрический слой и явления адсорбции на межфазных границах

Механизм образования двойного электрического слоя. Поверхностный избыток, адсорбционное уравнение Гиббса. Адсорбция поверхностно-неактивного и поверхностно-активного вещества (ионов и нейтральных молекул). Изотермы адсорбции.

Модельные теории двойного слоя. Модели, рассматривающие ДЭС как плоский конденсатор. Емкость двойного электрического слоя; ее зависимость от потенциала электрода, состава раствора и его концентрации. Химические модели. Роль металлической обкладки в строении двойного электрического слоя.

Модели, описывающие строение ДЭС с поверхностно-активным веществом. Эквипотенциальность поверхности электрода. Фактор дискретности заряда адсорбированного иона. Эффект Есина-Маркова. Явление частичного переноса заряда при адсорбции ионов. Гидрофильность/гидрофобность поверхности.

5. Кинетика электродных процессов

Общая характеристика стадий электродной реакции и понятие о лимитирующей стадии. Потери напряжения в гальваническом элементе при прохождении тока. Понятие и виды поляризации. Компенсация потерь напряжения в электролизере.

Механизмы массопереноса: диффузия, миграция и конвекция. Условие стационарности. Стационарная диффузия при разряде ионов на одноименном металле. Роль миграции в транспортных процессах; эффекты фонового электролита. Теория конвективной диффузии. Неподвижный слой Нернста и теория Левича для вращающегося дискового электрода.

Основные положения теории замедленного разряда. Ток обмена. Зависимость скорости реакции от температуры. Идеальная и реальная энергии активации. Общее кинетическое уравнение.

Решение общего кинетического уравнения для обратимой и необратимой электродных реакций. Потенциал полуволны. Уравнение Тафеля.

Влияние структуры двойного электрического слоя и природы электрода на скорость стадии разряда. Процессы электровосстановления ионов гидроксония и анионов на электродах с высоким перенапряжением выделения водорода. Роль работы выхода электрона в кинетике электродных процессов.

Фотоэмиссия электронов из металла в раствор. Электрохимическая генерация сольватированных электронов.

Особенности электрохимической кинетики на полупроводниковых электродах.

Представления о работе пористого электрода. Кинетика заряжения пористого электрода (общие понятия)

Механизм сложных электродных процессов. Роль химической стадии. Влияние комплексообразования на кинетику электродных реакций. Стадийный

перенос электронов в электрохимических реакциях. Катализ и автокатализ. Общие методы установления механизма сложной электрохимической реакции.

Теоретические представления об элементарном акте переноса электрона в гомогенных и гетерогенных редокс-процессах. Типы гомогенных ионных реакций. Методы изучения ионных реакций в растворах электролитов. Сходство и различие гомогенных и электродных реакций переноса электрона. Соотношение Бренстеда. Трактовка элементарного акта на основе теории Гориучи-Поляни и теории реорганизации растворителя. Квантово-механическая теория Левича-Догонадзе-Кузнецова. Экспериментальные подходы к проверке этой теории. Обычный, безбарьерный и безактивационный режимы разряда.

6. Теоретические основы электрохимических методов анализа

Электрохимические методы анализа для аттестации материалов электродов и электролитов, их состава и определения механизма процессов на электродах. Особенности тестирования электрохимических устройств. Особенности применения двух- трёх- и четырёхэлектродных методов измерения.

Кулонометрия. Законы Фарадея. Основы метода. Область применения. Техника эксперимента. Понятие о кулоновской эффективности. Определение выхода вещества. Области применения и ограничения метода.

Потенциометрия. Определение рН, ионного состава, титрование, стационарный и равновесный потенциалы. Коррозионный потенциал. Потенциал разомкнутой цепи. Области применения. Анализируемые характеристики. Ограничения метода.

Классификация методов вольтамперометрии. Хроно-методы (хроноамперометрия, хронопотенциометрия). Основы методов. Техника эксперимента. Получаемые параметры. Область применения. Понятие о вольтамперометрии (ВАХ) для электрохимических источников энергии. Анализ ВАХ.

Основы методов линейной и циклической вольтамперометрии (ЦВА). Области применения. Техника эксперимента. Получаемые параметры. Скорость развертки потенциала. Зависимость тока от скорости развертки. Обратимые и необратимые процессы. Диффузионно контролируемые процессы. Адсорбция и десорбция. Особенности ЦВА при абсорбции вещества материалом электрода. Кристаллизация и растворение. Образование твердой фазы. Влияние концентрации веществ на ЦВА. Особенности твердофазных процессов. Отличие линейной и циклической вольтамперометрии от стационарных методов. Оценка площади электрода по ЦВА.

Метод вращающегося дискового электрода и его использование для изучения электрохимической кинетики. Вращающийся дисковый электрод с кольцом. Нестационарная диффузия к электроду при постоянном потенциале. Определение интермедиатов реакции.

Типы методов импульсной вольтамперометрии. Основы методов. Техника эксперимента. Получаемые параметры. DPV. Области применения. Определение коэффициентов диффузии в твердом теле.

Основные понятия метода импеданса. Основы метода. Области применения. Получаемые параметры. Частотные зависимости. Годографы (спектры). Эквивалентные схемы. Элементы эквивалентной схемы. Проверка правильности эквивалентной схемы. Простейшие примеры.

Кондуктометрия. Электропроводность растворов электролитов. Двух и четырех электродный метод измерения проводимости. Смешанные проводники. Мембранный потенциал. Методы оценки.

Спектроэлектрохимия. Основы метода. Основные понятия и определения. Варианты метода. Области применения. Техника эксперимента. Получаемые параметры. Сопряжение электрохимических измерений с *in situ* и/или *in operando* физическими методами (Оже, ИК, комбинационное рассеяние, микроскопия, синхротрон и т.п.).

7. Специальные вопросы электрохимии

Важнейшие типы электродных материалов. Термодинамика и кинетика электрохимической нуклеации. Механизм реакций, протекающих с образованием новой фазы. Методы изучения начальных стадий электрокристаллизации. Перенапряжение при образовании двумерных и трехмерных зародышей. Теория поверхностной диффузии адатомов. Электроосаждение металлов.

Электрокатализ. Сорбция и адсорбция водорода электродными материалами. Механизм реакции выделения водорода и электровосстановления кислорода на различных электродах. Роль адсорбции поверхностно-активных веществ в электрохимической кинетике. Кинетика электрохимических реакций с участием органических веществ.

Электрохимические механизмы коррозии металлов. Сопряженные реакции в процессе растворения металлов. Равновесный и стационарный потенциалы. Ток саморастворения. Пассивация металлов и полупроводников. Механизмы роста оксидных пленок. Типы локальной коррозии. Методы защиты металлов от коррозии и методы коррозионного контроля.

Процессы электроосаждения, травления электрополировки, электрохимического формообразования, микро- и наноструктурирование поверхности. Темплатные и безмасковые процессы локального электрохимического осаждения, растворения и оксидирования металлов и полупроводников.

Фундаментальные аспекты электрохимии электродов, модифицированных электроактивным полимером. Типы электроактивных полимеров: электронно-проводящие и редокс-полимеры; примеры подобных полимеров. Способы их синтеза. Электронно-ионный механизм их электропроводности. Процессы заряжения и разряда электроактивных полимеров, редокс-заряд. Редокс-реакции растворенных веществ на границе электроактивный полимер/раствор. Методы экспериментальных исследований процессов в электроактивных полимерных пленках.

Явление интеркаляции. Отличие интеркаляции/деинтеркаляции от сорбции/десорбции. Конкретные примеры.

Лазерная электрохимия. Исследование интермедиатов электродных реакций и строения ДЭС методами импульсной фотоэмиссии из металла в раствор электролита и лазерного температурного скачка. Периодические и хаотические явления в электрохимических системах.

Проблемы биоэлектрохимии. Редокс-процессы в биосистемах; электрохимия биомембран и их моделей.

Строение двойного слоя на оксидных и полупроводниковых электродах. Двойной электрический слой на границе электрод/расплав и электрод/твердый электролит. Кристаллографическая структура поверхности и ее роль в строении двойного электрического слоя.

Методы изучения и теория обратимой адсорбции органических соединений на электродах. Двумерные фазовые слои и фазовые переходы в поверхностных слоях. Методы изучения и характерные особенности адсорбции органических веществ на металлах платиновой группы. Методы определения величины истинной поверхности электродов.

Электрохимия мембран. Явления переноса ионов и молекул в мембранных системах. Электродиализ, обратный осмос, опреснение воды и другие электромембранные процессы. Очистка растворов. Электрокинетические явления.

Прикладные вопросы электрохимии: устройства и процессы

1. Фотовольтаические преобразователи энергии

Общие понятия. Принцип работы. Соотношение фотоэффекта в полупроводниках и электрохимического переноса заряда. Преимущества и недостатки по сравнению с фотоэлектрическими батареями.

Органические солнечные элементы и солнечные элементы гетцелевского типа. Органические солнечные элементы. История развития. Молекулярные и органические материалы. Устройство и методы получения. Параметры солнечных элементов. Теоретическая модель.

2. Химические источники тока (ХИТ)

Основные характеристики ХИТ: емкость, ЭДС и НРЦ—Разница между ними., КПД, удельная энергоемкость, удельная мощность.

Первичные источники тока. Типы, общие принципы работы, практическое применение. Солевые, щелочные и неводные (литиевые) источники тока источники.

Вторичные источники тока. Кислотные и щелочные. Типы устройств (электроды, электролиты, процессы, лежащие в основе работы, характеристики) и их применение.

Литий-ионные аккумуляторы. Особенности работы литий-ионных аккумуляторов. Устройство литий-ионных аккумуляторов (электроды, электролиты, процессы, лежащие в основе работы, характеристики, применение).

Аккумуляторы с воздушными электродами. Достоинства. Принципы работы. Основные проблемы при реализации литий-воздушных аккумуляторов.

Проточные редокс-батареи как накопители энергии. Имеющиеся системы запасания энергии неэлектрохимического типа и место проточных батарей среди них. Достоинства и недостатки проточных редокс-батарей. Варианты редокс-электродов. Обоснование выбора редокс-пар. Принцип работы на заряд и разряд. Эффективность. Полностью ванадиевая редокс-батарея. Гибридные ПРБ.

Суперконденсаторы (ионисторы). Виды ионисторов. Основное отличие от электростатических и электролитических конденсаторов. Емкость ионистора. Зависимость емкости от времени заряда/разряда. Материалы электродов и электролита. Суперконденсаторы с псевдоемкостью и гибридные. Применение ионисторов.

3. Топливные элементы и электролизёры

Топливные элементы. Классификация. Принципы работы. Понятие о трехфазной границе. Общие принципы работы. Практическое применение.

Твердополимерные топливные элементы (ТПТЭ). Принципы и условия работы. Виды топлив. Реакции. Катализаторы. Устройство МЭБ. Полимерный электролит. Структура и материалы компонентов электродов. Причины деградации электродов. Способы оценки деградации электродов.

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ). Принципы и условия работы. Виды топлив. Реакции. Устройство МЭБ. Материалы электродов и электролита. Коммутационные материалы. Причины деградации.

Биотопливные элементы. Типы. Устройство, принципы работы, особенности медиаторных и безмедиаторных систем. Природа медиаторов. Дизайн элемента. Условия работы. Перспективы развития. Область применения.

Электролизеры для производства водорода. Типы. Устройство жидкостных щелочных, твердополимерных и твёрдооксидных электролизеров. Материалы. Принципы работы. Область применения.

4. Сенсоры

Электрохимические сенсоры. Типы устройств, принципы работы. Область применения. Преимущества и недостатки амперометрических и потенциометрических сенсоров. Кондуктометрические сенсоры. Требования к измерительной аппаратуре.

Потенциометрические сенсоры. Материалы электродов и электролита. Измеряемые характеристики. Условия работы. Аналитические характеристики. Принцип работы стеклянного электрода. Лямбда-датчик кислорода.

Амперометрические сенсоры. Область применения. Требования к электродам. Аналитические характеристики.

Биосенсоры. Условия работы. Проблемы и достоинства биосенсоров.

5. Электрохимия органических соединений и полимеров. Электросинтез функционального назначения

Основная литература:

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М.: Химия, 2001; второе издание - М.: КолосС-Химия, 2006; третье издание - СПб: Лань, 2015.
2. Электроаналитические методы. Теория и практика: учеб. пособие / под ред. В.Н. Майстренко; пер. с англ. – М.: Бином, Лаборатория знаний, 2006.
3. Будников Г.К. Основы современного электрохимического анализа / Г.К. Будников, В.Н. Майстренко, М.Р. Вяселев. – М.: Мир, Бином, 2003.
4. Коровин Н.В., Скундин А.М. Химические источники тока. М.: МЭИ, 2003.
5. Иванов-Шиц А. К., Мурын И. В. Ионика твердого тела. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2000. Т. 1-2.
6. Шольц Ф. Электроаналитические методы. Теория и практика. М.: Бином, 2006. 324 с.

Дополнительная литература:

1. Durov V.A., Modeling of Supramolecular Ordering in Mixtures: Structure, Dynamics and Properties. Journal of Molecular Liquids 103–104 (2003) 41–82
2. Barthel J., Buchner R., Eberspächer P.N., Münsterer M., Stauber J., and Wurm B., Dielectric Relaxation in Electrolyte Solutions. Recent Developments and Prospects, J. Mol. Liq. 78 (1998) 82-109.
3. Buchner R., What can be learnt from Dielectric Relaxation Spectroscopy about Ion Solvation and Association? Pure Appl. Chem. 80 (2008) 1239-1252.
4. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Иностранная литература, 1963.
5. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979.
6. Дуров В. А., Агеев Е. П. Термодинамическая теория растворов неэлектролитов. М.: Изд-во МГУ, 1987.
7. В.Н.Чеботин. Химическая диффузия в твердых телах. М.: Наука, 1989
8. Багоцкий В.С. Основы электрохимии. М.: Химия, 1988. 400 с.
9. Плэмбек Дж. Электрохимические методы анализа. М.: Мир, 1985, 496 с.
10. Добровольский Ю.А., Гутерман В.Е., Смирнова Н.В., Лысков Н.В., Фролова Л.А., Куриганова А.Б. Электрохимические накопители и преобразователи энергии: Учебное пособие / Юж.-Рос. гос. техн. ун-т. – Новочеркасск: ЮРГТУ(НПИ), 2012.
11. Бурмакин Е. И. Твердые электролиты с проводимостью по катионам щелочных металлов. М.: Наука, 1992. 264 с.
12. Гуревич Ю. Я. Твердые электролиты. М.: Наука, 1986. 171 с.
13. Укше Е. А., Букун Н. Г. Твердые электролиты. М.: Наука, 1977. 125 с.
14. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус-К, 1997.
15. Мямлин В.А., Плесков Ю.В. Электрохимия полупроводников. М.: Наука, 1965.

16. Делахей П. Двойной слой и кинетика электродных процессов / Под ред. А.Н.Фрумкина. М.: Мир, 1967.
17. Корыта И., Дворжак И., Богачкова В. Электрохимия. М.: Мир, 1977.
18. Кришталик Л.И. Электродные процессы. Механизм элементарного акта. М.: Наука, 1979.
19. Прикладная электрохимия / Под ред. А.Л.Ротиняна, 3-е изд. Л.: Хи-мия, 1974.
20. Прикладная электрохимия / Под ред. Н.Т.Кудрявцева, 2-е изд. М., 1975.
21. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967.
22. Фрумкин А.Н. Потенциалы нулевого заряда. М.: Наука, 1982.
23. Бендерский В.А., Бродский А.М. Фотоэмиссия из металлов в растворы электролитов. М.: Наука, 1977. 303 с.

Зам. директора ФИЦ ПХФ и МХ РАН
к.х.н.



А.В. Казакова