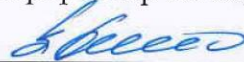


НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МЭИ»

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе



Драгунов В.К.

« 16 » июня

2015 г.



Программа аспирантуры

Направление 04.06.01 Химические науки

Направленность (специальность) 02.00.05 Электрохимия

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА

специальной дисциплины

«Электрохимия»

Индекс дисциплины по учебному плану: Б1.В.ОД.2

Всего: 252 часа

Семестр 5, 144 часа, в том числе 6 часов – контактная работа,
138 часа – самостоятельная работа,

Семестр 6, 108 часов, в том числе 6 часов – контактная работа,
66 часов – самостоятельная работа,
36 часов – контроль

Программа составлена на основе федерального государственного образовательного стандарта высшего образования по направлению подготовки 04.06.01. Химические науки, утвержденного приказом Минобрнауки России от 30.07.2014 г. №_869 и паспорта специальности 02.00.05 Электрохимия, номенклатуры специальностей научных работников, утвержденной приказом Минобрнауки России от 25 февраля 2009 г. № 59.

ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ

Целью дисциплины является изучение специальных разделов электрохимии, относящихся к электрохимическим процессам в энергетике для последующего применения полученных знаний при разработке технологии создания химических преобразователей энергии.

Задачами дисциплины являются:

- познакомить обучающихся с электрохимическими основами функционирования химических источников тока и электролизеров, с их классификацией;
- познакомить обучающихся с термодинамическими и кинетическими закономерностями работы химических преобразователей энергии;
- познакомить обучающихся с физико-химическими принципами технологии изготовления функциональных и конструкционных материалов для химических преобразователей энергии;
- научить создавать новые электрохимические системы с повышенной энергетической эффективностью;
- научить производить расчеты и эскизное проектирование новых электрохимических преобразователей энергии.

В процессе освоения дисциплины **формируются следующие компетенции:**

способность к критическому анализу и оценке современных научных достижений, генерирование новых идей при решении исследовательских и практических задач, в том числе в междисциплинарных областях (УК-1)

способность проектировать и осуществлять комплексные исследования, в том числе междисциплинарные, на основе целостного системного научного мировоззрения с использованием знаний в области истории и философии науки (УК-2)

готовность участвовать в работе российских и международных исследовательских коллективов по решению научных и научно-образовательных задач (УК-3)

готовность использовать современные методы и технологии научной коммуникации на государственном и иностранном языках (УК-4)

способность следовать этическим нормам в профессиональной деятельности (УК-5)

способность планировать и решать задачи собственного профессионального и личностного развития (УК-6)

способность самостоятельно осуществлять научно-исследовательскую деятельность в соответствующей профессиональной области с использованием современных методов исследования и информационно-коммуникационных технологий (ОПК-1)

готовность организовать работу исследовательского коллектива в области химии и смежных наук (ОПК-2)

готовность иметь готовность к преподавательской деятельности по основным образовательным программам высшего образования (ОПК-3)

владеть информацией о новейших достижениях в области электрохимической и водородной энергетики (ПК-1)

владеть современными методами физико-химических исследований (ПК-2)

способность разрабатывать и исследовать электрохимические системы нового поколения (ПК-3)

владеть современными и перспективными компьютерными и информационными технологиями (ПК-4)

владеть технологиями создания электродных материалов и электролитов (ПК-5)

знать наноматериалы, применяемые в технологиях электрохимической и водородной энергетики, их назначение и характеристики (ПК-6).

ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБРАЗОВАНИЯ, ФОРМИРУЕМЫЕ В РЕЗУЛЬТАТЕ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ

В результате освоения дисциплины обучающийся должен демонстрировать следующие результаты образования:

знать:

- принципы работы источников тока, электролизеров и электрохимических энергоустановок на их основе (ПК-1);
- современные и перспективные пути решения проблем усовершенствования существующих и разработки новых перспективных источников тока и электролизеров (ПК-1);
- наноматериалы, применяемые в технологиях электрохимической и водородной энергетики, их назначение и характеристики (ПК-6)

уметь:

- планировать и решать задачи собственного профессионального и личностного развития (УК-6)
- самостоятельно осуществлять научно-исследовательскую деятельность в области электрохимии с использованием современных методов исследования и информационно-коммуникационных технологий (ОПК-1);
- проводить критический анализ и оценку современных научных достижений, генерирование новых идей при решении исследовательских и практических задач в области электрохимии (УК-1)
- следовать этическим нормам в профессиональной деятельности (УК-5)
 - организовать работу исследовательского коллектива в области электрохимии (ОПК-2)
 - участвовать в работе российских и международных исследовательских коллективов по решению научных и научно-образовательных задач (УК-3)
 - использовать современные методы и технологии научной коммуникации на государственном и иностранном языках (УК-4);
- разрабатывать и исследовать электрохимические системы нового поколения (ПК-3);

владеть:

- информацией о новейших достижениях в области электрохимии (ПК-1);
- готовностью участвовать в работе российских и международных исследовательских коллективов по решению научных и научно-образовательных задач в области электрохимии (УК-3)
- готовностью к преподавательской деятельности по основным образовательным программам высшего образования (ОПК-3)
- современными методами физико-химических исследований (ПК-2)
- современными и перспективными компьютерными и информационными технологиями (ПК-4);

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАЗДЕЛОВ ДИСЦИПЛИНЫ

1. Общие вопросы

Предмет и структура современной электрохимии. Место электрохимии среди других наук. Основные исторические этапы развития электрохимии. Области применения электрохимии и перспективы ее дальнейшего развития.

2. Равновесные и неравновесные свойства электролитов

Ион-дипольное взаимодействие и причины устойчивости ионных систем. Термодинамические и модельные методы расчета энергии сольватации. Химическая и реальная энергии сольватации. Энтропия сольватации ионов. Динамическая теория сольватации и понятие об отрицательной гидратации. Термодинамика растворов электролитов. Коэффициенты активности ионов и методы их определения. Равновесия в растворах электролитов. Методы определения констант равновесия. Теория кислот и оснований. Виды ион-ионного взаимодействия в растворах электролитов, ассоциация ионов. Вывод уравнений теории Дебая—Хюккеля для потенциала ионной атмосферы и для коэффициента активности. Применение теории Дебая—Хюккеля к растворам сильных и слабых электролитов. Современное состояние теории растворов электролитов. Типы растворителей и их свойства. Корреляционные подходы к сравнению свойств растворителей. Спектроскопические методы исследования растворов электролитов. Состояние ионов в растворе.

Неравновесные явления в растворах электролитов: диффузия, миграция и ионные реакции. Уравнения Нернста—Эйнштейна и Нернста—Планка. Диффузионный потенциал. Понятие удельной и эквивалентной электропроводности. Закон Кольрауша. Числа переноса и методы их определения. Подвижности отдельных ионов, их определение и зависимость от ионного радиуса, концентрации электролита и от температуры раствора. Аномальная подвижность. Влияние вязкости среды на транспортные явления в растворах. Интерпретация явлений электропроводности с точки зрения теории Дебая—Хюккеля (электрофоретический и релаксационный эффекты; уравнение Онсагера; эффекты Вина и Дебая—Фалькенгагена). Представление о структуре и электропроводности неводных растворов, расплавов и твердых электролитов. Полимерные электролиты. Растворы, содержащие сольватированные электроны.

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 потенциалов Гальвани и Вольта. Понятие электродного потенциала; стандартный электродный потенциал. Уравнение Нернста. Концепция электронного равновесия на границе электрод—раствор. Взаимные превращения химической и электрической энергии в электрохимической системе. Термодинамика гальванического элемента; уравнение Гиббса—Геймгольца. Методы определения коэффициентов активности, констант равновесия ионных реакций и чисел переноса на основе измерений электродвижущих сил. Электрохимическое равновесие на границе двух несмешивающихся жидкостей, на мембранах и ион-селективных электродах. Принцип работы стеклянного электрода. Электрохимические сенсоры.

4. Двойной электрический слой и явления адсорбции на межфазных границах

Механизм образования и принципы экспериментальных методов изучения двойного электрического слоя. Электрокапиллярные явления на жидких и твердых электродах. Поверхностный избыток, адсорбционное уравнение Гиббса. Вывод и проверка общего уравнения электрокапиллярности. Зависимость пограничного натяжения от потенциала, состава раствора, температуры и природы металла. Понятие о полном и свободном заряде электрода. Потенциалы нулевого свободного и нулевого полного заряда; методы их определения. Термодинамическая теория поверхностных явлений на металлах, адсорбирующих водород и кислород. Проблемы Вольта и абсолютного скачка потенциала. Импеданс электрода и эквивалентные электрохимические схемы. Емкость двойного электрического слоя; ее зависимость от потенциала электрода, состава раствора и его концентрации. Роль металлической обкладки в строении двойного электрического слоя. Методы изучения двойного слоя на металлах группы платины: адсорбционный метод, методы кривых заряжения, вольтам-перометрии, изоэлектрических сдвигов потенциала, радиоактивных индикаторов. Оптические и рентгеновские методы изучения границы раздела электрод-раствор. Физические методы *ex situ*. Сканирующая туннельная микроскопия и спектроскопия и другие зондовые методы. Сканирующая электрохимическая микроскопия. Двойной слой

на границе раствор—воздух. Модельные теории двойного слоя. Вывод уравнений для заряда электрода в теориях Гуи-Чапмена, Штерна и Грэма. Эффект Есина-Маркова. Явление частичного переноса заряда при адсорбции ионов. Гидрофильность поверхности. 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.

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. Понятие о фрактальных поверхностях. Методы определения величины истинной поверхности электродов.

5. Кинетика электродных процессов

Общая характеристика электродных процессов и понятие лимитирующей стадии. Механизмы массопереноса: диффузия, миграция и конвекция. Стационарная диффузия при разряде ионов на одноименном металле, на ртути и на амальгаме и роль явлений миграции в этих процессах. Теория конвективной диффузии. Вращающийся дисковый электрод и его использование для изучения электрохимической кинетики. Вращающийся дисковый электрод с кольцом. Нестационарная диффузия к плоскому и сферическому электродам при постоянном потенциале. Теория полярографического метода. Полярографические максимумы и их теоретическая интерпретация. Вольтамперометрия. Осциллографическая полярография. Диффузионный импеданс. Различные виды полярографии на переменном токе. Хронопотенциометрия. Основные принципы и блок-схемы релаксационных методов изучения электрохимической кинетики (импульсный потенциостатический метод, импульсный и двухимпульсный гальваностатические методы, кулоностатический метод, методы фарадеевского импеданса и фарадеевского выпрямления). Электрохимическая импедансная спектроскопия. Тонкослойные методы. Ультрамикроэлектроды. Метод кварцевого микровзвешивания. Представления о работе пористого электрода, суспензионных и флюидизированных электродов.

Основные положения теории замедленного разряда. Ток обмена. Зависимость скорости реакции от температуры. Идеальная и реальная энергии активации. 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. Теория и методы изучения электрохимических процессов, включающих гомогенные или гетерогенные химические стадии.

Кинетические и каталитические токи. Влияние комплексообразования на кинетику электродных реакций. Стадийный перенос электронов в электрохимических реакциях. 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. Общие методы установления механизма сложной электрохимической реакции. Методы определения природы интермедиатов электродных процессов. Кинетика разложения амальгам и ее связь с перенапряжением водорода на ртути в кислых и щелочных растворах.

Электрокатализ. Сорбция и адсорбция водорода электродными материалами. 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.

Электрохимическая теория коррозии металлов. Сопряженные реакции в процессе растворения металлов. Стационарные потенциалы. Пассивация металлов и полупроводников. Механизмы роста оксидных пленок. Типы локальной коррозии. Методы защиты металлов от коррозии и методы коррозионного контроля.

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 разряд. Физический смысл коэффициента переноса в рамках современной квантово-механической теории элементарного акта электродных реакций. Квантово-химические подходы к расчету скоростей реакций переноса электрона.

Фундаментальные аспекты электрохимии проводящих полимеров. Явление электрохимической интеркаляции. Электрохимические свойства интеркалированных материалов. Фотоэлектрохимия. Лазерная электрохимия.

Периодические и хаотические явления в электрохимических системах.

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

6. Электрохимические производства

Химические источники тока. Топливные элементы. Свинцовые аккумуляторы. Серебряно-цинковые аккумуляторы. Кадмий-никелевые аккумуляторы и их аналоги. Металл-воздушные системы. Литиевые источники тока. Суперконденсаторы.

Гальванотехника. Типы гальванических покрытий. Рассеивающая способность электролитов. Электрохимическое оксидирование металлов и сплавов. Электрохимическая размерная обработка. Наводороживание и водородная хрупкость. Функциональная гальванотехника.

Гидроэлектрометаллургия. Электрохимическое производство хлора, щелочей, окислителей. Электрохимический синтез органических веществ. Электролиз расплавленных соединений. Производство алюминия. Производство щелочных и щелочно-земельных металлов. Электрорафинирование. Электрохимические преобразователи информации и электрохимические электронные устройства. Электрохромные устройства. Электрохимические технологии для

микроэлектроники. Нанoeлектрохимия и нанотехнология. Теория электрохимических реакторов. Экологические аспекты электрохимических технологий. Электрохимические методы очистки воды.

ОЦЕНОЧНЫЕ СРЕДСТВА ДЛЯ КОНТРОЛЯ ОСВОЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ОБРАЗОВАНИЯ ПО ДИСЦИПЛИНЕ

Промежуточная аттестация по итогам освоения дисциплины: 6 семестр – экзамен.

Вопросы для самоконтроля и для проведения экзамена:

1. Как доказать, что наблюдаемый предельный ток имеет диффузионную природу?
2. Для какого типа электрода и для какого режима его работы справедливо уравнение конвективной диффузии?
3. Какие параметры и коэффициенты, вычисленные из вольтамперных характеристик, характеризуют электрокаталитическую активность электродов?
4. Напишите известные вам электрохимические процессы, которые протекают в диффузионном режиме.
5. По каким формулам можно рассчитать коэффициент переноса и ток обмена?
6. Как можно повысить скорость электрохимических процессов, протекающих в диффузионном режиме?
7. Какие механизмы катодного восстановления водорода вам известны?
8. В каком случае скачок потенциала в эквипотенциальной точке выражен более резко: а) слабая кислота титруется сильным основанием, б) сильная кислота титруется сильным основанием?
9. Какова зависимость измеряемого предельного тока от потенциала электрода и концентрации анализируемого вещества?
10. Как найти число электронов, участвующих в электродном процессе?
11. В чем заключается метод снятия кривых заряжения? Какие параметры электрода можно определить этим методом?
12. Почему различаются количества электричества, затраченные на катодную поляризацию и на окисление сорбированного водорода?
13. Что такое разрядная (зарядная) характеристика аккумулятора?
14. Что такое величина емкости электрода и от каких факторов она зависит?

15. Какие стадии анодного и катодного процессов могут быть лимитирующими?
16. Каковы причины, обуславливающие различие вольт- амперных характеристик ХИТ при различных температурах?
17. Термодинамика растворов электролитов. Коэффициенты активности ионов и методы их определения. Равновесия в растворах электролитов.
18. Основные положения теории замедленного разряда. Ток обмена. Зависимость скорости реакции от температуры. Влияние структуры двойного электрического слоя и природы электрода на скорость стадии разряда.
19. Аккумуляторы с неводными растворами электролитов.
20. Теория кислот и оснований. Виды ион- ионного взаимодействия в растворах электролитов, ассоциация ионов. Применение теории Дебая—Хюккеля к растворам сильных и слабых электролитов.
21. Понятие о полном и свободном заряде электрода. Потенциалы нулевого свободного и нулевого полного заряда; методы их определения.
22. Понятие электродного потенциала; стандартный электродный потенциал. Уравнение Нернста. Концепция электронного равновесия на границе электрод—раствор.
23. Основные положения теории замедленного разряда. Ток обмена. Зависимость скорости реакции от температуры.
24. Литий - полимерный аккумулятор.
25. Механизм образования и принципы экспериментальных методов изучения двойного электрического слоя. Электрокапиллярные явления на жидких и твердых электродах. Поверхностный избыток, адсорбционное уравнение Гиббса.
26. Механизм реакции выделения водорода и электровосстановления кислорода на различных электродах. Роль адсорбции поверхностно-активных веществ в электрохимической кинетике.
27. Топливные элементы.
28. Электрокатализ. Сорбция и адсорбция водорода электродными материалами. Важнейшие типы электродных материалов.
29. Модельные теории двойного слоя. Вывод уравнений для заряда электрода

в теориях Гуи- Чапмена, Штерна и Грэма. Эффект Есина - Маркова.

30. Фундаментальные аспекты электрохимии проводящих полимеров. Явление электрохимической интеркаляции. Электрохимические свойства интеркалированных материалов.

31. Наноэлектрохимия и нанотехнология.

Критерии оценки за освоение дисциплины определены в Инструктивном письме И-23 от 14 мая 2012 г.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Основная литература:

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М.: Химия, 2006. 2-е изд. М. Химия, КолоС. 672 с. илл.
2. Яштулов Н.А. Химия и энергетика. Физическая химия: катализ, адсорбция, диффузия». М.: Издательский дом МЭИ, 2013. – 48 с.
3. Яштулов Н.А. Кулешов Н.В. Химия и энергетика. Физическая химия: термодинамические потенциалы, кинетика сложных реакций». Учебное пособие. М.: Издательский дом МЭИ, 2013. – 48 с.
4. Суздалев И.П. Нанотехнология. М.: Изд-во «КомКнига». 2006. – 592 с.
5. С. А. Гаврилов, А. Н. Белов. Электрохимические процессы в технологии микро- и наноэлектроники. М.: Юрайт, 2014. - 254 с.
6. Смирнов С.Е., Пуцылов И.А. Теоретическая электрохимия. Лабораторный практикум. М.: Издательский дом МЭИ, 2010.- 26 с.

Дополнительная литература:

7. Смирнов С.Е. Полимерные электролиты литиевых источников тока. Москва. Изд-во «Компания Спутник+». 2007. 64 с.
8. Смирнов С.Е., Пуцылов И.А., Смирнов С.С. Твердофазные литиевые источники тока. Москва. Изд-во «Компания Спутник+». 2010. 77 с .
9. Кулешов Н.В., Григорьев С.А., Фатеев В.Н. Электрохимические энергоустановки для водородной энергетики, МЭИ, 2007. 67с.
10. Коровин Н.В. Топливные элементы и электрохимические энергоустановки. Москва, МЭИ, 2005, 278 с.

Лицензионное программное обеспечение:

Microsoft Word, Microsoft Excel, MathCAD.