



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Нижегородский государственный технический университет им.Р.Е.Алексеева»

Программа кандидатского экзамена

СК-РП-15.1-04-22

Факультет подготовки специалистов высшей квалификации



УТВЕРЖДАЮ
Проректор по научной работе

А.А. Куркин

«8» апреля 2022 г

Кафедра «Технология электрохимических производств и химии органических
веществ»

ПРОГРАММА КАНДИДАТСКОГО ЭКЗАМЕНА

ПО СПЕЦИАЛЬНОСТИ 1.4.6.
«ЭЛЕКТРОХИМИЯ»

Область науки:

1. Естественные науки

Группа научных специальностей:

1.1. Химические науки


Наименование отрасли науки, по которой
присуждаются ученые степени:

химические науки;
физико-математические науки;
технические науки;

Научная специальность

1.4.6. «Электрохимия»

Нижний Новгород 2022

	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
	федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им.Р.Е.Алексеева»
	Программа кандидатского экзамена
СК-РП-15.1-04-22	Факультет подготовки специалистов высшей квалификации

1.4.6. Программа предназначена для методического сопровождения процесса подготовки аспирантов (соискателей) к сдаче кандидатского экзамена по 1.4.6. «Электрохимия».

Программа составлена в соответствии с требованиями следующих нормативных документов:

1. Федеральные государственные требования к структуре программ подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре - приказ Минобрнауки России от 20.10.2021 г. № 951.
2. Паспорт научной специальности 1.4.6. «Электрохимия», разработанный экспертами ВАК Минобрнауки России в рамках Номенклатуры научных специальностей, утвержденной приказом Минобрнауки России от 24.02.2021 г. № 118.
3. Учебный план НГТУ по программе подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре по научной 1.4.6. «Электрохимия»

РЕКОМЕНДОВАНА кафедрой «Технология электрохимических производств и химии органических веществ» («ТЭПиХОВ»)

протокол № 5 от " 07 " апреля 2022г.


Заведующий кафедрой «ТЭПиХОВ»

к.т.н, доц. _____ Ивашкин Е.Г.
подпись расшифровка подписи

СОГЛАСОВАНО:


И.о. декана факультета подготовки специалистов высшей квалификации

_____ Трубочкина Е.Л. «8» апреля 2022 г.
личная подпись расшифровка подписи дата

	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
	<i>«Нижегородский государственный технический университет им.Р.Е.Алексеева»</i>
	Программа кандидатского экзамена
СК-РП-15.1-04-22	Факультет подготовки специалистов высшей квалификации

СОДЕРЖАНИЕ

1	Общие положения.....	4
2	Программа кандидатского экзамена по специальности <u>1.4.6. «Электрохимия»</u>	4
3	Дополнительная программа	9
	Приложение. Пример оформления дополнительной программы	10

	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
	<i>«Нижегородский государственный технический университет им.Р.Е.Алексеева»</i>
	Программа кандидатского экзамена
СК-РП-15.1-04-22	Факультет подготовки специалистов высшей квалификации

1 Общие положения

Программа кандидатского экзамена по специальной дисциплине состоит из двух частей:

- 1) основная программа по специальности, разработанной в соответствии с паспортом научной специальности 1.4.6. «Электрохимия»;
- 2) дополнительной программы, разрабатываемой аспирантом (соискателем).

Экзаменационные билеты должны включать 2-3 вопроса из основной программы и 1-2 вопроса из дополнительной программы.


2 Программа кандидатского экзамена по специальности 1.4.6. «Электрохимия»

Программа составлена в соответствии с паспортом специальности 1.4.6. «Электрохимия». с опорой на учебный план по дисциплинам «Теоретическая электрохимия», «Электрохимические технологии», отдельных глав курсов по электрохимии, кинетике электродных процессов, прикладной электрохимии металловедению, физической химии, НГТУ им. Р.Е. Алексеева.

2.1. 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

	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
	«Нижегородский государственный технический университет им.Р.Е.Алексеева»
	Программа кандидатского экзамена
СК-РП-15.1-04-22	Факультет подготовки специалистов высшей квалификации


явления в растворах. 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. Полимерные электролиты. Растворы, содержащие сольватированные электроны.

2.2. 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-Гельмгольца. 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.

2.3. 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, вольтамперометрии, изоэлектрических сдвигов потенциала, радиоактивных индикаторов. Оптические и рентгеновские методы изучения границы раздела электрод-раствор. Физические методы *ex situ*. Сканирующая туннельная микроскопия и спектроскопия и

	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
	<i>«Нижегородский государственный технический университет им.Р.Е.Алексеева»</i>
	Программа кандидатского экзамена
СК-ПП-15.1-04-22	Факультет подготовки специалистов высшей квалификации

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.

2.4. 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

	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
	федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им.Р.Е.Алексеева»
	Программа кандидатского экзамена
СК-ПП-15.1-04-22	Факультет подготовки специалистов высшей квалификации

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.

	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
	федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им.Р.Е.Алексеева»
	Программа кандидатского экзамена
СК-РП-15.1-04-22	Факультет подготовки специалистов высшей квалификации

Фотоэлектрохимия. Лазерная электрохимия.
 Периодические и хаотические явления в электрохимических системах.
 Проблемы биоэлектрохимии. Редокс-процессы в биосистемах; электрохимия биомембран и их моделей.

2.5. 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 окислирование 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. Наноэлектрохимия и нанотехнология.

Теория электрохимических реакторов.

Экологические аспекты электрохимических технологий. Электрохимические методы очистки воды.

2.6 Список литературы

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. СПб.: Издательство «Лань», 2015 (см. также литературу в этом учебнике).


2. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия. М.: Высшая школа, 1987.

3. Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина А.И., Тимонов А.М. Теоретическая электрохимия. М.: Студент, 2013.

3. Делахей П. Двойной слой и кинетика электродных процессов / Под ред. А.Н.Фрумкина. М.: Мир, 1967.

4. Корыта И., Дворжак И., Богачкова В. Электрохимия. М.: Мир, 1977.


5. Кришталек Л.И. Электродные процессы. Механизм элементарного акта. М.: Наука, 1979.

	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
	федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им.Р.Е.Алексеева»
	Программа кандидатского экзамена
СК-РП-15.1-04-22	Факультет подготовки специалистов высшей квалификации

6. Лукомский Ю.Я. Физико-химические основы электрохимии. Долгопрудный: из-д дом «Интеллект», 2008
7. Прикладная электрохимия / Под ред. А.Л.Ротиняна, 3-е изд. Л.: Химия, 1974.
8. Прикладная электрохимия / Под ред. Н.Т.Кудрявцева, 2-е изд. М., 1975.
9. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: ИЛ, 1963.
10. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967.
11. Фрумкин А.Н. Потенциалы нулевого заряда. М.: Наука, 1982.
12. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. 2-е изд. М.: Высшая школа, 1983.
13. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус-К, 1997.
14. Мямлин В.А., Плесков Ю.В. Электрохимия полупроводников. М.: Наука, 1965.
15. Укше Е.А., Букун Н.Г. Твердые электролиты. М.: Наука, 1977.
16. Багоцкий В.С., Скундин А.М. Химические источники тока. М.: Энергоиздат, 1981.

3 Дополнительная программа

Дополнительная программа, самостоятельно составляемая аспирантом (соискателем), включает в себя титульный лист, не менее 15 вопросов по теме диссертации и не менее 15 источников литературы. Дополнительная программа должна быть подписана научным руководителем и согласована с деканом факультета подготовки специалистов высшей квалификации. Пример оформления дополнительной программы приведен в Приложении.

	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им.Р.Е.Алексеева»
	Программа кандидатского экзамена
	СК-РП-15.1-04-22
Факультет подготовки специалистов высшей квалификации	

ПРИЛОЖЕНИЕ

Пример оформления дополнительной программы

Минобрнауки России
 федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
 высшего образования
НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМ. Р.Е. АЛЕКСЕЕВА

УТВЕРЖДАЮ


Декан ФСВК

_____ Р.Ш. Бедретдинов

«__» _____


Дополнительная программа
к кандидатскому экзамену
 по специальности 1.4.6. «Электрохимия»

Нижний Новгород 2022

	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им.Р.Е.Алексеева»
	Программа кандидатского экзамена
	СК-РП-15.1-04-22
Факультет подготовки специалистов высшей квалификации	

Дополнительная программа экзамена по специальности

1. Химические источники тока, основные понятия. Теоретические характеристики химических источников тока (ХИТ).
2. Компоненты электрохимических систем. Восстановители и окислители.
3. Электролиты ХИТ. Общие свойства. Водные и неводные растворы электролитов. Матричные и твердые электролиты. Полимерные электролиты.
4. Кинетика электродных реакций. Скорость электродных реакций и поляризация электродов. Активационная поляризация. Электрокатализ. Пассивация электродов.
5. Электроды ХИТ. Пористые и дисперсные системы. Макрокинетика процессов в пористых средах. Реальные электроды, не содержащие расходующих компонентов. Электроды с расходующимися компонентами.
6. Методы физико-химических исследований ХИТ. Электрохимические методы.
7. Особенности работы и эксплуатации химических источников тока. Экологические проблемы. Утилизация ХИТ.
8. Первичные ХИТ. Марганец-цинковые и серебряно-цинковые элементы со щелочным электролитом.
9. Литиевые ХИТ с жидким или растворенным окислителем.
10. Воздушно-цинковые элементы, процессы на электродах. Саморазряд цинковых электродов в щелочных электролитах; пути его замедления. Разрядные характеристики. Конструктивное устройство элементов.
11. Свинцовые аккумуляторы. Основные и побочные электродные процессы на электродах свинцовых аккумуляторов, ЭДС. Разрядное и зарядное напряжение, саморазряд, срок службы. Принципы выбора состава электролита свинцовых аккумуляторов. Саморазряд свинцовых аккумуляторов. Влияние примесей. Технология изготовления поверхностных и намазных пластин свинцовых аккумуляторов.
12. Щелочные никель-кадмиевые и никель-железные аккумуляторы. Основные и побочные реакции при заряде и разряде. Механизм процессов на положительном и отрицательных электродах. Щелочные аккумуляторы с безламельными электродами. Технология изготовления электродов. Щелочные аккумуляторы с металлокерамическими электродами. Технология изготовления электродов.
13. Герметичные щелочные аккумуляторы. Реакции при заряде и разряде, саморазряд. Принципы конструирования герметичных НК-аккумуляторов.
12. Механизм электрохимических процессов в серебряном электроде СЦ-аккумуляторов. Саморазряд цинковых электродов в щелочных электролитах; пути его замедления.

	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
	федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им.Р.Е.Алексеева»
	Программа кандидатского экзамена
СК-РП-15.1-04-22	Факультет подготовки специалистов высшей квалификации

13. Никель-цинковые аккумуляторы. Механизм процессов на положительном и отрицательном электродах. Саморазряд никель-цинковых аккумуляторов.

14. Герметичные никель-водородные аккумуляторы. Зарядно-разрядные реакции. Саморазряд.

15. Литиевые аккумуляторы. Литий-ионные аккумуляторы. Литиевые аккумуляторы с полимерным электролитом.

Список литературы

1. Химические источники тока: Справочник / Под редакцией Н.В. Коровина и А.М. Скундина. – М.: Издательство МЭИ, 2003

2. Багоцкий В.С., Скундин А.М. Химические источники тока. М., Энергоиздат, 1981г.

3. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. СПб.; Издательство «Лань», 2015.

4. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967.

5. Прикладная электрохимия/Под ред. Томилов А.П., М., Химия. 1984

6. Лукомский Ю.Я. Физико-химические основы электрохимии. Долгопрудный: из-д дом «Интеллект», 2008

7. Прикладная электрохимия / Под ред. А.Л.Ротиняна, 3-е изд. Л.: Химия, 1974.

8. Прикладная электрохимия / Под ред. Н.Т.Кудрявцева, 2-е изд. М., 1975.

9. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976.

10. Укше Е.А., Букун Н.Г. Твердые электролиты. М.: Наука, 1977

11. Проблемы электрокатализа.: Сборник статей/ под. Ред. В.С. Багоцкого. М.: Наука, 1990

12. Макрокинетика процессов в пористых средах / Ю.А. Чизмаджев, В.С. Маркин, М.Р. Тарасевич, Ю.Г. Чирков. М.: Наука, 1971

13. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974

14. Электрохимический импеданс / З.Б. Стойнов, Б.М. Графов, Б.С. Стойнова, В.В. Елкин. М.: Наука, 1991

15. Коровин Н.В. Направления развития литиевых аккумуляторов //ФИИЭЛС. Санкт-Петербург: 1998

Научный руководитель

д.т.н., профессор

Гуныко Ю.Л.