



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)»
(СПбГТИ(ТУ))

УТВЕРЖДАЮ

Ректор

 А.И. Шевчик

«25»  2022 г.



ПРОГРАММА
вступительных испытаний для приема на обучение по программе
подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре

По дисциплине

**ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И ЗАЩИТА
ОТ КОРРОЗИИ**

Научная специальность

2.6.9 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Санкт-Петербург

2022

СОДЕРЖАНИЕ

1	Рекомендуемая структура экзамена	4
2	Разделы дисциплины, рассматриваемые в ходе экзамена.....	4
3	Вопросы к вступительному экзамену.....	7
4	Литература.....	9
5	Методические указания по подготовке к вступительному экзамену.....	14

1. Рекомендуемая структура экзамена

- 1.1. Письменный ответ на три вопроса из списка экзаменационных вопросов.
- 1.2. Беседа с членами приемной комиссии по этим вопросам и вопросам, связанным со специальностью и будущим научным исследованием.

2. Разделы дисциплины, рассматриваемые в ходе экзамена

2.1 Теоретическая электрохимия

Обратимые и необратимые электрохимические системы. Определение и классификация электрохимических систем, ее составляющие и условная запись. Примеры различных систем и их применение в электрохимической технологии. Термодинамические функции состояния в электрохимии. Расчет напряжения с использованием термодинамических функций.

Прохождение тока в электрохимической системе Законы Фарадея и их применение в электрохимической технологии. Перенос вещества в электролитах различного вида.

Равновесные и неравновесные явления в электролитах Ионные равновесия в водных и неводных растворах электролитов. Диффузия в растворах электролитов. Диффузия при прохождении тока через электролит. Миграционный и диффузионный перенос ионов. Конвективный перенос.

Электродное равновесие Равновесные потенциалы на границе раздела фаз. Причины возникновения, уравнение равновесного потенциала и его анализ. Выбор относительной шкалы потенциалов и запись значения потенциала в разных шкалах. Термодинамическое равновесие с растворителем.

Кинетика электродных реакций, понятие поляризации ее виды. Основные понятия поляризации электродов: скорость электрохимической реакции, лимитирующая стадия реакции. Виды поляризации и поляризационных кривых. Кинетические уравнения, их анализ и определение характеристик электродных реакций. Диффузионное перенапряжение. Основные уравнения диффузионного перенапряжения для стационарной диффузии с учетом миграции и их анализ. Учет конвективного переноса вещества в уравнениях диффузионного перенапряжения и их экспериментальная проверка. Кинетические уравнения, их анализ и определение характеристик электродных реакций. Электрохимическое перенапряжение. Определение и анализ основных уравнений при замедленной электрохимической стадии с одновременным участием всех электронов без учета строения двойного электрического слоя.(ДЭС) Учет строения ДЭС в уравнениях электродных реакций. Определение равновесного потенциала и тока обмена из поляризационных кривых.

Кинетика выделения водорода в кислых и щелочных средах Возможные механизмы реакции выделения водорода. Основные уравнения и

их анализ. Влияние материала электрода и состава электролита на скорость реакции выделения водорода. Обоснование выбора материала электрода для реакции выделения водорода в различных электрохимических областях. Кинетика восстановления ионов водорода при параллельном восстановлении ионов металла.

2.2 Электрохимические методы защиты от коррозии

Катодная защита. Теория катодной защиты. Виды катодной защиты. Защитный потенциал. Плотность защитного тока. Требования к анодным материалам. Оптимальные параметры электрохимической защиты. Протекторная защита. Требования, предъявляемые к материалу протекторов. Техническая характеристика оптимальных протекторных сплавов. Оценка эффективности катодной защиты.

Анодная защита. Пассивность металлов. Коррозионная стойкость металлов и сплавов. Теория пассивности. Необходимое и достаточное условия пассивности. Анодная защита. Виды анодной защиты. Параметры анодной защиты. Требования к материалу катодов. Катодные протекторы. Оценка эффективности применения анодной защиты. Коррозионная стойкость металлов и сплавов (железа, никеля, хрома, титана, молибдена и коррозионностойких сталей)

Ингибиторы коррозии. Современные представления об электрохимической коррозии металлов и её ингибировании. Основные пути воздействия ПАВ на электродные процессы. Классификация ингибиторов. Ингибирование в кислых средах. Влияние галогенидов на процессы выделения водорода и растворения металлов. Причины стимулирования кислотной коррозии рядом ПАВ. Ингибирующие свойства органических соединений. Оценка эффективности действия ингибиторов. Пути повышения эффективности защиты. Явление синергизма. Ассортимент отечественных ингибиторов. Применение в различных отраслях промышленности. Ингибиторы коррозии в нейтральных водных растворах. Ингибиторы атмосферной коррозии. Ингибиторы коррозии в водных растворах щелочей.

Защитные металлические и неметаллические неорганические покрытия. Виды покрытий. Гальванические покрытия. Механизм защиты. Цинковые покрытия, никелевые, хромовые покрытия. Покрытия оловом и его сплавами, Многослойные покрытия. Выбор вида и толщины покрытия (ГОСТ 9.303-84, ГОСТ 15150-69). Покрытия неметаллические неорганические (фосфатные, оксидные, анодно-оксидные, хроматные). Механизм защиты. Применение.

2.3 Технология химических источников тока

Термины и определения. Механизм разряда химического источника тока, термодинамика ХИТ. Электрохимическая обратимость систем. Теория ХИТ. Общие вопросы конструкции ХИТ

Классификация, характеристики и применение ХИТ. Классификационные признаки системы классификации. Электрические и эксплуатационные характеристики. Особенности эксплуатации элементов и батарей. Области применения ХИТ.

Марганцево-цинковые элементы. Теория. Реакции разряда и саморазряда в зависимости от рН электролита, температуры. Влияние режима разряда на разрядные характеристики.

Элементы с водным электролитом других систем на примере ртутно-цинковых, серебряно-цинковых элементов. Варианты конструкции. Разрядные характеристики. Преимущества и недостатки, сравнительный анализ

Элементы с неводным электролитом. Свойства апротонного электролита. Реализованные электрохимические системы, их теоретические предпосылки.

Резервные элементные батареи. Водоактивируемый элемент магний - хлорид меди (I). Преимущества и недостатки. Ампульные батареи. Теоретические предпосылки, устройство и принцип действия. Тепловые источники тока.

Топливные элементы. Теоретические предпосылки и отличительные особенности топливного элемента.

Свинцовые аккумуляторы. Применение. Устройство и эксплуатация. Состав электролита. Разрядно-зарядные характеристики. Влияние температуры и концентрации электролита. Факторы, влияющие на емкость аккумулятора. Ресурс и срок службы. Правила эксплуатации.

Щелочные аккумуляторы. Основные реакции и механизм электродных процессов. Зарядно-разрядные характеристики. Ламельные и безламельные аккумуляторы. Варианты конструкции и принцип работы. Правила эксплуатации.

Литий-ионный аккумулятор. Теория литий-ионного аккумулятора. Конструкции и правила эксплуатации. Перспективы развития.

Химические источники тока будущего. Перспективные электрохимические системы и возможности их практической реализации.

3. Вопросы к вступительному экзамену

1. Понятие электрохимической системы и их классификация. Отличие процессов, происходящих в электролизере, от таковых в химических источниках тока?
2. Какие электрохимические системы используются в качестве счетчиков количества электричества и как они называются?
3. Влияние природы, концентрации растворенного вещества, а также температуры и природы растворителя на электрическую проводимость электролитов.
4. Конвективный перенос в растворах.
5. Термодиффузия и роль этого явления в электрохимических реакциях.
6. Причины возникновения напряжения в электрохимических системах.
7. Уравнение Гальвани-потенциала и потенциала в относительной шкале. Анализ этих уравнений.
8. Природа бестокового потенциала
9. Кинетический вывод уравнения равновесного потенциала. Основные цели изучения кинетики электродных реакций. Понятие катодного и анодного перенапряжения, механизма протекания электрохимической реакции и роль лимитирующей стадии.
10. Уравнения частных катодных и анодных поляризационных кривых при замедленной электрохимической стадии
11. Уравнения полной поляризационной кривой, при больших и малых поляризациях с учетом специфической адсорбции и ψ - потенциала.
12. Физический смысл плотности тока обмена, стандартной плотности тока обмена, коэффициента переноса.
13. Кинетический вывод уравнения равновесного потенциала.
14. Стадийное протекание электрохимического акта. Понятие истинного и кажущегося коэффициента переноса.
15. Кинетические уравнения электрохимических реакций, включающих предшествующие быстрые химические стадии (лимитирует электрохимическая стадия).
16. Основные положения и уравнения реакции выделения водорода при замедленной рекомбинации и электрохимической десорбции. Сопоставление с экспериментальными результатами.
17. Влияние адсорбционных явлений на кинетику электроосаждения и электрорастворения металлов.
18. Определение кинетических параметров и механизма реакций из стационарных поляризационных кривых: плотности тока обмена, порядков компонентов реакции и др.
19. Основные нестационарные методы исследования кинетики и механизма протекания электродных реакций.
20. Причины возникновения двойного электрического слоя и явление адсорбции.

21. Влияние специфической адсорбции ионов на поверхностное натяжение и емкость ДЭС. Понятие потенциала нулевого заряда поверхности и методы его определения.
22. Теории строения двойного электрического слоя.
23. Влияние строения ДЭС на кинетику электродных реакций.
24. Основные уравнения диффузионного перенапряжения при стационарной диффузии. Влияние миграции и перемешивания на величину катодного предельного тока.
25. Вывод и анализ уравнений диффузионной кинетики с учетом конвективной диффузии. Проверка этих уравнений с помощью вращающегося дискового электрода.
26. Вывод и анализ уравнений смешанной кинетики (замедлена стадия переноса электрона и стадия диффузии).
27. Электрохимические реакции, включающие быстрые химические стадии.
28. Рассмотрение влияния материала электрода и состава раствора на скорость реакции выделения водорода из кислых, нейтральных и щелочных растворов с позиции теории замедленного разряда.
29. Теоретические основы катодной защиты. Виды катодной защиты.
30. Теоретические основы анодной защиты. Пассивность металлов.
31. Контактная коррозия
32. Анодная защита. Способы осуществления. Области применения.
33. Требования к катодным протекторам.
34. Виды электрохимической защиты и области применения в судостроении.
35. Элементы и системы катодной защиты в судостроении.
36. Изменение состава коррозионной среды как метод защиты от коррозии.
37. Оценка эффективности действия ингибиторов.
38. Применение ингибиторов при химической очистке теплоэнергетического и теплообменного оборудования.
39. Лакокрасочные защитные покрытия.
40. Щелевая коррозия. Влияние конструктивных факторов на коррозионные разрушения. Методы защиты.
41. Методы консервации.
42. Протекторные сплавы, используемые в судостроении
43. Схема анодной защиты. Оборудование.
44. Защита неметаллическими неорганическими покрытиями.
45. Оборудование для осуществления защиты. Станции катодной защиты.
46. Технические требования, предъявляемые к конструкции ХИТ. Основные элементы конструкции, разновидности электродов и сепараторов типы электролита.
47. Теоретические предпосылки и отличительные особенности топливного элемента.
48. Условия протекания электрохимических процессов в газодиффузионных электродах.
49. Функциональная схема электрохимического генератора.

50. Явления, лимитирующие процесс разряда свинцового аккумулятора. Саморазряд свинцового аккумулятора, пути снижения саморазряда.
51. Варианты конструкции свинцовых аккумуляторов и батарей, система обозначения.
52. Краткая технологическая схема производства стартерных батарей, применяемые материалы. Теория и методы формирования пластин
53. Классификация щелочных аккумуляторов, области применения и масштабы производства.
54. Основные реакции и механизмы электродных процессов при заряде и разряде никель-железных аккумуляторов
55. Никель-кадмиевые аккумуляторы. Основные реакции и механизм электродных процессов. Зарядно-разрядные характеристики.
56. Устройство, особенности конструкции электродов. Зарядно-разрядные характеристики, ресурс и срок службы серебряно-цинковых аккумуляторов.
57. Никель-водородный, никель-цинковый, сернонатриевый аккумуляторы. Их устройство, электродные процессы, преимущества и недостатки.
58. Литий – ионные аккумуляторы. Основные реакции при заряде и разряде.
59. Характеристика аккумуляторной и элементной промышленности в РФ.
60. Механизм разряда химического источника тока, термодинамика ХИТ
61. Электрохимическая обратимость систем
62. Электрохимическая эффективность электрода в процесса разряда и ее оценка.
63. Конструктивные особенности элементов и аккумуляторов.
64. Классификационные признаки системы классификации ХИТ. Электрические и эксплуатационные характеристики ХИТ
65. Теория солевых и щелочных МЦ элементов.
66. Ртутно-цинковые, серебряно-цинковые, воздушно-цинковые элементы. Реакции разряда и саморазряда.
67. Основы теории литиевых элементов с апротонным электролитом.
68. Варианты конструкции литиевых элементов
69. Общая характеристика активируемых источников тока резервного типа.
70. Водоактивируемый элемент магний - хлорид меди (I).
71. Кислородно-водородный топливный элемент. Основные и побочные реакции. Варианты конструкции.
72. Теория двойной сульфатации. Основные реакции при разряде и заряде. Роль твердофазного и жидкофазного механизмов разряда.
73. Никель-железные аккумуляторы.
74. Серебряно-цинковые аккумуляторы. Реакции при заряде, разряде и саморазряде

4. Рекомендуемая литература

а) печатные издания:

1. Теоретическая электрохимия: Учебник для вузов по направлению подготовки «Химическая технология» / А. Л. Ротинян [и др.]. - 2-е изд., перераб. и доп. - М. : Студент, 2013. - 496 с. : ил. - Библиогр.: с. 485-487.

2. Бурлов, В.В. Коррозионные проблемы и система защиты от коррозии в процессах переработки нефти : учебное пособие / В. В. Бурлов ; [Под ред. А. И. Алцыбеевой] ; СПбГТИ(ТУ). Каф. теорет. основ материаловедения. - Электрон. текстовые дан. - СПб. : [б. и.], 2013. Часть 1. - 2013. - 170 с

3. Коррозия и защита от коррозии: Учебное пособие для вузов / И. В. Семенова, Г. М. Флорианович, А. В. Хорошилов; Под ред. И. В. Семеновой. - М. : Физматлит, 2002. - 334 с.

4. Электроосаждение драгоценных металлов: научное издание / Г. К. Буркат. - СПб.: Политехника, 2009. - 187 с. : ил. - (Библиотечка гальванотехника ; 6-е изд. Вып. 1). - Библиогр.: с. 185-186.

5. Никель-кадмиевые аккумуляторы: Практикум / Д. В. Агафонов, М. А. Микрюкова, Н. В. Евреинова ; СПбГТИ(ТУ). Каф. технологии электрохим. пр-в. - СПб. : [б. и.], 2016. - 16 с. : ил.

6. Литий-ионные аккумуляторы и суперконденсаторы: Практикум / М. А. Микрюкова, Д. В. Агафонов, Н. В. Евреинова; СПбГТИ(ТУ). Каф. технологии электрохим. пр-в. - СПб.: [б. и.], 2016.

7. Все о коррозии: Терминологический справочник / Н. С. Мамулова [и др.]; Под ред. А. М. Сухотина. - СПб.: Химиздат, 2000. - 517 с.

б) электронные издания:

1. Полярография и вольтамперометрия. Теоретические основы и аналитическая практика / Г. Хенце; Перевод с немецкого А. В. Гармаша, А. И. Каменева под редакцией А. И. Каменева. - 4-е изд., электрон. - Москва: Лаборатория знаний, 2021. - 287 с. - (Методы в химии). – ISBN 978-5-00101-079-1: // Лань : электронно-библиотечная система. - URL: <https://e.lanbook.com> (дата обращения: 29.06.2021).

2. Электрохимия: Учебное пособие по направлению подготовки "Химия" / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г. А. Цирлина. - 3-е изд., испр. - Электрон. текстовые дан. - СПб.; М. ; Краснодар : Лань, 2015. - 672 с.

5. Методические указания по подготовке к вступительному экзамену

При подготовке к вступительному экзамену поступающим в аспирантуру лучше всего ориентироваться на лекции, прочитанные преподавателями кафедры по дисциплинам «Теоретическая электрохимия», «Электрохимические методы защиты от коррозии», «Технология химических источников тока». Материал, законспектированный на лекциях, необходимо дополнять сведениями из литературных источников, представленных в «Рабочей программе». По каждой из тем, приведенных в рабочей программе

дисциплины «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии», следует сначала прочитать рекомендованную литературу и, при необходимости, составить краткий конспект основных положений, терминов, сведений, требующих запоминания и являющихся основополагающими в этой теме для освоения последующих разделов курса.

Для расширения знаний по дисциплине рекомендуется использовать Интернет-ресурсы: проводить поиск в различных системах, таких как www.rambler.ru, www.yandex.ru, www.google.ru, www.yahoo.ru и использовать материалы сайтов и обучающих программ, рекомендованных преподавателем на лекционных занятиях.

Например, рекомендуется использование следующих сайтов:

1. Библиотека Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) университета - <http://bibl.lti-gti.ru>
2. Российская государственная библиотека - www.rsl.ru
3. Российская национальная библиотека - www.nlr.ru
4. Библиотека Академии наук - www.rasl.ru
5. Библиотека по естественным наукам РАН - www.benran.ru
6. Всероссийский институт научной и технической информации (ВИНИТИ) - www.viniti.ru
7. Государственная публичная научно-техническая библиотека - www.gpntb.ru
8. Научная электронная библиотека eLIBRARY.RU - elibrary.ru