

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования  
«Уральский государственный университет им. А.М. Горького»

ИОНЦ «Нанотехнологии и перспективные материалы»

Химический факультет

Кафедра физической химии

**МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ**

Программа специальной дисциплины

---

(Стандарт ПД-СД)

Екатеринбург

2008

УТВЕРЖДАЮ  
Декан химического факультета  
\_\_\_\_\_ В.А. Черепанов  
(подпись)

\_\_\_\_\_  
(дата)

Программа дисциплины «Методы синтеза и исследование перспективных материалов» составлена в соответствии с требованиями федерального/национально-регионального (вузовского) компонента к обязательному минимуму содержания и уровню подготовки: дипломированного специалиста по специальности Химия 020101.65 по циклу «ПД-СД» государственного образовательного стандарта высшего профессионального образования.

Семестр 8  
Общая трудоемкость дисциплины 51  
В том числе:  
лекций 26  
Контрольные мероприятия:  
рефераты -  
коллоквиумы -  
контрольные работы - 1

Составитель (разработчик)  
Гаврилова Людмила Яковлевна, кандидат химических наук, доцент, кафедра физической химии, Уральский государственный университет.

Рекомендовано к печати протоколом заседания  
Экспертно-конкурсной комиссии ИОНЦ «Нанотехнологии и перспективные материалы»  
от \_\_\_\_\_ № \_\_\_\_\_.  
(дата)

Согласовано:  
Зав. кафедрой \_\_\_\_\_ физической химии  
(название кафедры, реализующей данную дисциплину)  
\_\_\_\_\_/Петров А.Н./  
(подпись) Ф.И.О.

« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2008 г.  
(дата)

(С) Уральский государственный университет  
(С) Гаврилова Л.Я., составление, 2008

## **I. ВВЕДЕНИЕ.**

**Цель дисциплины.** Кристаллические твердые простые и сложные оксиды являются незаменимыми материалами для современных систем преобразования энергии и получения высокочистых газов, катализаторов, датчиков и много другого. Высокая востребованность этих материалов объясняется уникальностью их свойств. Цель курса «Методы синтеза и исследование перспективных материалов» - формирование у студентов представления о методах получения исследования твердофазных материалов, а также об особенностях кинетики твердофазных реакций. В курсе уделяется особое внимание различным факторам, влияющим на скорость твердофазных реакций, рассматриваются термодинамические теории твердофазного взаимодействия.

**Задача дисциплины** – научить студентов самостоятельно планировать процесс получения материала определенного состава, правильно выбирать исходные компоненты и реактивы, соответствующее оборудование и методы исследования. Также задача настоящего курса - рассмотреть многообразие основных вопросов твердофазной химической кинетики, уделив должное внимание оригинальным разработкам ученых Уральского госуниверситета в этой области.

**Место дисциплины в системе высшего профессионального образования.** Курс «Методы синтеза и исследование перспективных материалов» обеспечивает преемственность различных курсов в подготовке современных химиков, таких как физическая химия твердого тела, физика твердого тела, кинетика и механизм твердофазного синтеза и термодинамика и структура твердого тела.

В свою очередь, курс «Методы синтеза и исследование перспективных материалов» необходим для успешного выполнения дипломной работы, т.к. синтез твердого вещества является неотъемлемой частью дипломной работы.

**Требования к уровню освоения содержания курса.** В результате освоения курса студенты приобретают знания по кинетике и механизму твердофазных реакций, приобретают навыки изыскания наиболее подходящих методов исследования сложнооксидных материалов, приобретают умения управлять скоростью твердофазной реакции с помощью варьирования различных внешних факторов.

**Методическая новизна курса.** В теоретической части курса студенты знакомятся с новейшими методами синтеза и исследования современных материалов, а в практической части самостоятельно проводят синтезы сложных оксидов, с которыми им предстоит проводить исследования в процессе выполнения своей научной работы.

Экспериментальные данные, используемые в курсе, в основном получены сотрудниками кафедры и опубликованы в ведущих международных журналах.

## II. СОДЕРЖАНИЕ КУРСА.

### 1. Разделы курса, темы, их краткое содержание.

**Введение.** История вопроса. Роль твердофазных реакций в современных технологиях. Основные положения химической кинетики. Классификация реакций твердых тел.

**Твердофазные процессы.** Особенности превращений в твердых телах. Последовательное и параллельное протекание стадий. Индукционный период. Учение о лимитирующей стадии. Законы зародышеобразования. Модели образования и роста зародышей. Твердофазные реакции, лимитируемые диффузией. Теория Вагнера-Шмальцрида. Исходные посылки теории: диффузионный контроль процесса, перенос вещества по системе невзаимодействующих точечных дефектов, локальное термодинамическое равновесие на границах фаз, независимость движения ионов в реакционном слое. Вывод основного уравнения. Параболический закон роста продукта. Рациональные константы скорости для различных соотношений коэффициентов диффузии ионов. Расчет рациональных констант и сравнение с экспериментальными данными для различных сложных ионных соединений. Возможные причины расхождения экспериментальных и расчетных констант. Кинетические модели твердофазных реакций с различными лимитирующими стадиями. Геометрические модели реакций: Яндера, Вагнера, Коматсу. Прямые и обратные модели. Модельные кинетические уравнения: Ерофеева-Авраами, сжимающейся сферы, Яндера, Гистлинга-Броунштейна и другие. Методы активации твердых тел.

**Методы синтеза твердофазных материалов.** Основные проблемы при синтезе твердофазных материалов. Методы синтеза поликристаллических материалов. Влияние размеров и формы частиц твердой фазы. Использование неводных полярных растворителей. Керамический метод синтеза: достоинства и недостатки. Соосаждение солевых смесей. Использование оксалат- и карбонат-ионов. Пиролиз аэрозолей. Сублимационная сушка.

Золь-гель-метод. Кристаллизация солевых твердых растворов. Синтез с использованием тепловыделения внутри реакционной зоны.

**Методы исследования твердых тел.** Микроскопические методы: оптическая и просвечивающая электронная микроскопия. Растровая электронная микроскопия. Сканирующая туннельная и атомно-силовая микроскопия. Дифракционные методы исследования. Дифракция рентгеновского излучения. Дифракция электронов и тепловых нейтронов. Методы определения элементного состава. Рентгеноспектральные методы анализа. Спектроскопия энергетических потерь электронов. Оже-электронная спектроскопия. Термоаналитические методы. Термогравиметрический анализ. Дифференциальный термический анализ. Дифференциальная сканирующая калориметрия. Синхронный термический анализ. Дилатометрия. Термомеханический анализ.

## **2. Перечень вопросов и заданий для контрольных работ.**

2.1. Определить режим взаимодействия для конкретной реакции (заданной студенту) в порошковой смеси.

2.2. Выведите формулу для случая доминирования в массопереносе при образовании шпинели  $AB_2O_4$  диффузии кислорода и одного из катионов.

2.3. В каких из приведенных сплавов (матрица/легирующий элемент) можно ожидать протекания окисления по механизму внутренней реакции: Ni/Y, Fe/Cu, Al/Cu, Cu/Al, Co/Zr? Почему? (Ответ: Ni/Y, Cu/Al, Co/Zr.)

2.4. Оксиды CoO и  $TiO_2$  реагируют (с образованием как  $Co_2TiO_4$ , так и  $CoTiO_3$ ) по различным механизмам массопереноса в атмосфере кислорода и азота. Предложите эти механизмы.

2.5. Твердофазные реакции с участием  $Cr_2O_3$  ускоряются в атмосфере с повышенным давлением кислорода. Предложите механизмы массопереноса в этих процессах.

2.6. Применение твердофазных реакций для синтеза твердых веществ – перспективных материалов (ниобатов, танталатов, галлатов, кобальтитов, молибдатов, вольфраматов и т.д.).

2.7. Предположите, как изменится микроструктура получаемого материала, если в методе синтеза крупнокристаллической текстурированной керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  исключить первую стадию высокотемпературного нагрева?

2.8. Частично обезвоженную нитратную солевую смесь для последующего синтеза  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , полученную криохимической сублимацией: а) выдерживали при температуре около  $100^\circ\text{C}$  для завершения дегидратации, затем медленно нагревали до температуры разложения нитратов ( $700^\circ\text{C}$ ); б) сразу вносили в печь, нагретую до  $700^\circ\text{C}$ . Какие различия можно ожидать в микроструктуре полученных порошков?

2.9. Для синтеза 5 г  $\text{La}_{1,7}\text{Ba}_{0,3}\text{CuO}_4$  были взяты соответствующие количества 0,05М водных растворов нитратов и в виде мелких капель внесены в 1л 0,3М водного раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Какая доля La, Ba и Cu перейдет в раствор?

2.10. Бромиды LiBr, NaBr, KBr и RbBr имеют одинаковую кристаллическую структуру. Однако по данным дифракции рентгеновских лучей первые три соединения имеют гранецентрированную кубическую решетку, а последнее — примитивную. Почему? Примечание: при ответе учтите физическую природу рассеяния рентгеновских лучей веществом.

2.11. Составьте электрохимическую ячейку для определения энергии Гиббса образования  $\text{BaCuO}_2$  из простых оксидов методом ЭДС с твердым электролитом: а) с неразделенным газовым пространством; б) с разделенным газовым пространством. Примечание: учтите существование сложного оксида  $\text{BaCu}_2\text{O}_2$ .

### III. Распределение часов курса по темам и видам работ.

№ п/п	Наименование разделов и тем	Учебный план, часов			
		Аудиторные занятия		Самостоятельная работа	Итого по темам
		лекции	практические		

1.	Введение.	1			1
2.	Экспериментальные методы исследования твердофазных реакций. Микроскопические и дифракционные методы.	3		3	7
3.	Методы определения элементного состава. Термогравиметрия.	3		3	
4.	Кинетика твердофазных реакций.	2		2	4
5.	Кинетические уравнения твердофазных реакций.	2		2	10
6.	Методика формально-кинетического анализа.	2		2	10
7.	Методы исследования механизма твердофазных реакций.	2		2	11
8.	Механизм твердофазного взаимодействия.	3		3	10
9.	Методы синтеза твердофазных материалов.	2		2	9
10.	Влияние размеров и формы частиц твердой фазы. Использование неводных полярных растворителей.	3		3	
11.	Керамический метод синтеза. Соосаждение солевых смесей. Пиролиз аэрозолей. Сублимационная сушка. Золь-гель-метод. Кристаллизация солевых твердых растворов.	3		3	
	<i>Всего:</i>	26		25	51

#### IV. Форма итогового контроля.

Экзамен



## **V. Учебно-методическое обеспечение курса.**

### **1. Рекомендуемая литература (основная).**

1. А.В.Кнотько, И.А.Пресняков, Ю.Д.Третьяков. Химия твердого тела. М. Издательский центр «Академия», 2006.
2. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения, М.: Мир, 1988, 555 с.
3. Чеботин В.Н. Физическая химия твердого тела. М., Химия, 1982
4. Жуковский В.М., Петров А.Н., Термодинамика и кинетика твердофазных реакций. Свердловск.: Уральск.гос.ун-т,-1987.-т.1, 121 с., т.2, 134 с
5. Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов.- М. Мир -1969.-654 с.
6. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции.- М.: Химия, 1978.- 380 с.
7. Чеботин В.Н. Физическая химия твердого тела.-М.: Химия. -1982, 320 с.
8. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. Ч2. М., 1963.
9. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. –М.: Мир –1983.- 359с.

### **2. Рекомендуемая литература (дополнительная).**

1. Алесковский В.Б. Химия твердых веществ, М., Высшая школа, 1978.
2. Третьяков Ю.Д. Химия нестехиометрических окислов, М., Изд-во МГУ, 1975.
3. Фистуль В.И. Физика и химия твердого тела, М.: Металлургия, 1995. Т. 1,2.
4. Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников и диэлектриков. М.: Металлургия, 1988.
5. Левин Б.Е., Третьяков Ю.Д., Летюк Л.М. Физико-химические основы получения, свойств и применения ферритов. М.: Металлургия, 1979.

## **IV. Ресурсное обеспечение.**

### 1. Мультимедийные аудитории:

1. ауд. 204: Мультимедийный проектор-1; компьютер - 1.
2. ауд. 304: Мультимедийный проектор-1; компьютер - 1.