

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

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ДИСЦИПЛИНЫ
ФОРМИРОВАНИЕ ЦЕЛЕВЫХ СВОЙСТВ ПЕРСПЕКТИВНЫХ
МАТЕРИАЛОВ. ТЕОРИЯ И ПРИЛОЖЕНИЕ.

Екатеринбург
2008

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

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

Химический факультет
Кафедра физической химии

**ФОРМИРОВАНИЕ ЦЕЛЕВЫХ СВОЙСТВ ПЕРСПЕКТИВНЫХ
МАТЕРИАЛОВ. ТЕОРИЯ И ПРИЛОЖЕНИЕ.**

Программа специальной дисциплины

(Стандарт ПД-СД)

Екатеринбург

2008

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель ИОНЦ
«Нанотехнологии и
перспективные материалы»

_____ В.А.Черепанов
(подпись)

_____ (дата)

Программа дисциплины «Формирование целевых свойств перспективных оксидных материалов. Теория и практика применения в твердооксидных топливных элементах» составлена в соответствии с требованиями регионального компонента к обязательному минимуму содержания и уровню подготовки

бакалавра по направлению химия 510500, физика 010700.62,

специалиста по специальности химия 011000, физика 010700.65

по циклу «Общепрофессиональных и специальных дисциплин» государственного образовательного стандарта высшего профессионального образования.

Семестр 8

Общая трудоемкость дисциплины 204

В том числе:

лекций 36

семинаров - 18

практических (лабораторных) работ 54.

Контрольные мероприятия:

рефераты – 2,

контрольные работы - 4

Составитель (разработчик)

Петров Александр Николаевич, доктор химических наук, профессор, кафедра физической химии, Уральский государственный университет.

Рекомендовано к печати протоколом заседания

Экспертно-конкурсной комиссии ИОНЦ «Нанотехнологии и перспективные материалы»

от _____ № _____
(дата)

(дата)

© Уральский государственный университет
© Петров А .Н., составление, 2008

I. ВВЕДЕНИЕ

Цель дисциплины. Твердые материалы – основа современной техники находят огромное практическое использование в различных областях современной техники (радиоэлектронике, оптике, энергетике и т.л.). Современный специалист в области материаловедения должен иметь знания о методах получения, структуре химических и физических свойствах твердых оксидов. Данный раздел знаний находится на стыке двух фундаментальных наук: физики и химии твердого состояния. В результате современная физическая химия оперирует как понятиями классической химии (химическая связь, химический состав, реакции и т.п.), так и понятиями физики (дефекты в электронной и атомной структурах) состояния.

Задачи дисциплины – дать студентам основы современного знания по физической химии веществ в конденсированном кристаллическом состоянии, реальной (дефектной) структуре. Ознакомить с современным состоянием проблем формирования свойств материалов на основе твердых материалов для различных современных приборов и устройств.

Место дисциплины в системе высшего профессионального образования. Химия дефектного состояния кристаллических тел является физико-химической основой современного материаловедения. Данная дисциплина позволяет специалисту сознательно подходить к синтезу, термической обработке и получению материалов с прогнозируемыми свойствами.

Требования к уровню освоения содержания курса. Успешное освоение студентами данного курса возможно лишь при условии хорошей подготовки их по математике, физической химии, кристаллохимии и квантовой химии. Эти дисциплины являются базовыми по отношению к

данному курсу, который преподается в соответствии с данной рабочей программой.

Методическая новизна курса. Для лучшего освоения материала студентам предлагается проанализировать оригинальные научные статьи и выступить на семинаре. Студентам предоставляется возможность провести компьютерное моделирование процессов взаимодействия дефектов в кристалле на экспериментальных данных, представленных в оригинальной научной литературе. Компьютерные расчеты проводятся в лаборатории компьютерных методов кафедры физической химии «ЛАКОМЕТ».

II. СОДЕРЖАНИЕ КУРСА

1. Темы и разделы курса. Их краткое содержание.

Тема 1. Роль точечных дефектов в формировании структурночувствительных свойств оксидов

Проблема дефектного состояния твердых тел. Идеальный кристалл. Отклонения от идеальной периодичности в расположении атомов в твердом теле. Структурные дефекты. Связь структурно-чувствительных свойств с дефектами кристаллов. Образование точечных дефектов. Собственное и примесное разупорядочение дефектов в простом оксиде металла MO. Влияние газовой фазы на равновесия дефектов твердых тел. Фазовая диаграмма состояния бинарной системы с химическим соединением $AB_{1\pm\delta}$ переменного состава. Влияние давления компонента в газовой фазе на процессы дефектообразования в кристалле. Условие электронейтральности кристалла. Решение задачи для области высоких давлений кислорода. Область средних давлений. Область низких давлений. Диаграммы Броуэра. Связь природы доминирующих дефектов с условиями существования строго стехиометрического состава оксида.

Тема 2. Электротранспортные свойства оксидов

Диффузия. Законы Фика. Коэффициент диффузии. Связь кинетического коэффициента и коэффициента диффузии. Уравнение Нернста-Эйнштейна.

Перенос заряда в электрическом поле. Электропроводность Связь кинетического коэффициента диффузии и абсолютной подвижности. Зависимости электропроводности и кинетического коэффициента от подвижности и концентрации зарядов. Совместный перенос массы и заряда. Электрохимический перенос. Уравнения для потока в различных физических величинах: удельной электропроводности, коэффициента диффузии и подвижности. Потоки частиц в химическом, электрическом и температурном полях. Совместный перенос массы и заряда в оксиде МО. Вывод уравнения Вагнера, его анализ. Электропроводность. Электротранспортные свойства твердых тел. Электропроводность собственного полупроводника. Температурная зависимость электронной проводимости в смешанных проводниках. Температурная зависимость электропроводности за счет переноса локализованных электронов. Электропроводность твердого ионного проводника. Числа переноса. Ионный и электронный ток. Измерение ионной и электронной проводимостей в твердых телах. Гальванические цепи для изучения неорганических соединений с высокой электронной составляющей проводимости. Термо-ЭДС. Эффект Зеебека. Гомогенная и гетерогенная термо-ЭДС. Термо-ЭДС полупроводника n-типа и p-типа. Модель локализованных электронных дефектов. Модель квазисвободных электронных дефектов. Зависимость электропроводности и коэффициента Зеебека от парциального давления кислорода. Графическое определение парциальных коэффициентов термо-ЭДС.

Тема 3. Применение оксидных материалов в современной энергетике.

Топливные элементы. Принцип действия. Преимущества по сравнению с традиционными методами производства энергии. Водородно-кислородный топливный элемент Ф. Бэкона. Основные типы водородно-кислородных топливных элементов. Щелочные топливные элементы. Мембранные топливные элементы. Фосфорнокислые топливные элементы. Карбонатно-расплавные топливные элементы. Твердооксидные топливные элементы.

Электрические характеристики топливного элемента. разомкнута (ток в цепи отсутствует), ЭДС разомкнутой цепи топливного элемента. Составляющие поляризационной кривой элемента при протекании тока. Электрохимический генератор. Проблема подготовки топлива для топливных элементов. Традиционные методы получения водорода. Принцип действия оксидных мембранных конверторов. Вывод уравнения для потока кислорода через оксидную мембрану. Требования к кислородным мембранам. Термодинамические условия конверсии метана в оксидном мембранном конверторе. Схема работы топливного элемента с твердым кислород-ионным электролитом. Твердооксидные топливные элементы (SOFC) с внутренней конверсией топлива. Трубчатая и планарная конструкции высокотемпературных систем SOFC.

Тема.4. Перспективные оксидные материалы для мембранных конверторов и твердооксидных топливных элементов (SOFC)

Материалы кислородпроводящих мембран. Принципы улучшения целевых свойств кислородных мембран :повышения смешанной и кислородно-ионной электропроводности. Фазовая диаграмма как физико-химическая основа допирования матрицы оксида. Анализ фазовой диаграммы кобальтита лантана. Влияние допирования оксидных систем на перенос кислорода. Роль допирования в изменении структуры оксидов. Термодинамическая устойчивость кислородных мембран в широком диапазоне парциальных давлений кислорода. Способы повышения термодинамической устойчивости. Современные материалы кислородных мембран. Их достоинства и недостатки. Требования к материалом электролита для высокотемпературных SOFC. Электролиты на основе иттрий стабилизированной двуокиси циркония (YSZ). Механизм увеличения анионной кислородной проводимости при допировании. Электролиты на основе оксида церия CeO_2 . Структура, механизм электропроводности. Достоинства электролита на основе допированного оксида церия $\text{Ce}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$. Электролиты и мембраны на основе галлата лантана LaGaO_3 . Сравнение

ионной проводимости галлат лантана-стронция состава $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ с электролитами на основе оксидов циркония и церия. Требования к материалам электродов для SOFC. Катодные материалы для высокотемпературных и среднетемпературных SOFC. Материалы анодов SOFC. Никельсодержащие композиционные смеси в качестве анодных материалов SOFC. Условия изготовления кермета с хорошими эксплуатационными качествами анода. Интерконнекторы. Их роль в SOFC. Требования к интерконнекторам. Интерконнекторы для НТ SOFC. Интерконнекторы для ИТ SOFC. Технологические особенности и проблемы изготовления элементов SOFC

Перечень контрольных вопросов для самостоятельной работы

1. Проблема дефектного состояния твердых тел.
2. Идеальный кристалл.
3. Отклонения от идеальной периодичности в расположении атомов в твердом теле.
4. Структурные дефекты. Связь структурно-чувствительных свойств с дефектами кристаллов.
5. Образование точечных дефектов.
6. Собственное и примесное разупорядочение дефектов в простом оксиде металла MO.
7. Влияние газовой фазы на равновесия дефектов твердых тел.
8. Фазовая диаграмма состояния бинарной системы с химическим соединением $AB_{1\pm\delta}$ переменного состава.
9. Влияние давления компонента в газовой фазе на процессы дефектообразования в кристалле.
10. Условие электронейтральности кристалла.
11. Решение задачи для области высоких давлений кислорода.
12. Область средних давлений. Область низких давлений.
13. Диаграммы Броуэра.
14. Связь природы доминирующих дефектов с условиями существования строго стехиометрического состава оксида.
15. Диффузия. Законы Фика. Коэффициент диффузии.
16. Связь кинетического коэффициента и коэффициента диффузии.
17. Уравнение Нернста-Эйнштейна.
18. Перенос заряда в электрическом поле.
19. Электропроводность
20. Связь кинетического коэффициента диффузии и абсолютной подвижности.

21. Зависимости электропроводности и кинетического коэффициента от подвижности и концентрации зарядов.
22. Совместный перенос массы и заряда.
23. Электрохимический перенос.
24. Уравнения для потока в различных физических величинах: удельной электропроводности, коэффициента диффузии и подвижности.
25. Потоки частиц в химическом, электрическом и температурном полях.
26. Совместный перенос массы и заряда в оксиде MO.
27. Вывод уравнения Вагнера, его анализ.
28. Электротранспортные свойства твердых тел.
29. Электропроводность собственного полупроводника.
30. Температурная зависимость электронной проводимости в смешанных проводниках.
31. Температурная зависимость электропроводности за счет переноса локализованных электронов.
32. Электропроводность твердого ионного проводника.
33. Числа переноса. Ионный и электронный ток.
34. Измерение ионной и электронной проводимостей в твердых телах. Гальванические цепи для изучения неорганических соединений с высокой электронной составляющей проводимости.
35. Термо-ЭДС. Эффект Зеебека.
36. Гомогенная и гетерогенная термо-ЭДС.
37. Термо-ЭДС полупроводника *n*-типа и *p*-типа.
38. Модель локализованных электронных дефектов.
39. Модель квазисвободных электронных дефектов.
40. Зависимость электропроводности и коэффициента Зеебека от парциального давления кислорода.
41. Графическое определение парциальных коэффициентов термо-ЭДС.
42. Топливные элементы. Принцип действия.

43. Преимущества топливных элементов по сравнению с традиционными методами производства энергии.
44. Водородно-кислородный топливный элемент Ф. Бэкона.
45. Основные типы водородно-кислородных топливных элементов. Щелочные топливные элементы.
46. Мембранные топливные элементы.
47. Фосфорнокислые топливные элементы.
48. Карбонатно-расплавные топливные элементы.
49. Твердооксидные топливные элементы.
50. Электрические характеристики топливного элемента в условиях разомкнутой цепи.
51. ЭДС разомкнутой цепи топливного элемента. Составляющие поляризационной кривой элемента при протекании тока.
52. Электрохимический генератор.
53. Проблема подготовки топлива для топливных элементов.
54. Традиционные методы получения водорода.
55. Принцип действия оксидных мембранных конверторов.
56. Вывод уравнения для потока кислорода через оксидную мембрану.
57. Требования к кислородным мембранам.
58. Термодинамические условия конверсии метана в оксидном мембранном конверторе.
59. Схема работы топливного элемента с твердым кислород-ионным электролитом.
60. Твердооксидные топливные элементы (SOFC) с внутренней конверсией топлива.
61. Трубчатая и планарная конструкции высокотемпературных систем SOFC.
62. Материалы кислородпроводящих мембран.
63. Принципы улучшения целевых свойств кислородных мембран: повышения смешанной и кислородно-ионной электропроводности.

64. Фазовая диаграмма как физико-химическая основа допирования матрицы оксида.
65. Анализ фазовой диаграммы кобальтита лантана.
66. Влияние допирования оксидных систем на перенос кислорода.
67. Роль допирования в изменении структуры оксидов.
68. Термодинамическая устойчивость кислородных мембран в широком диапазоне парциальных давлений кислорода.
69. Способы повышения термодинамической устойчивости кислородных мембран.
70. Современные материалы кислородных мембран. Их достоинства и недостатки.
71. Требования к материалу электролита для высокотемпературных SOFC.
72. Электролиты на основе иттрий стабилизированной двуокиси циркония (YSZ).
73. Механизм увеличения анионной кислородной проводимости при допировании.
74. Электролиты на основе оксида церия CeO_2 . Структура, механизм электропроводности.
75. Достоинства электролита на основе допированного оксида церия $\text{Ce}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$.
76. Электролиты и мембраны на основе галлата лантана LaGaO_3 .
77. Сравнение ионной проводимости галлат лантана-стронция состава $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ с электролитами на основе оксидов циркония и церия.
78. Требования к материалам электродов для SOFC.
79. Катодные материалы для высокотемпературных и среднетемпературных SOFC.
80. Материалы анодов SOFC. Никельсодержащие композиционные смеси в качестве анодных материалов SOFC.

81. Условия изготовления кермета с хорошими эксплуатационными качествами анода.
82. Интерконнекторы. Их роль в SOFC. Требования к интерконнекторам. Интерконнекторы для HT SOFC.
83. Интерконнекторы для IT SOFC.
84. Технологические особенности и проблемы изготовления элементов SOFC

Экзаменационные вопросы.

1. Проанализировать равновесие дефектов методом Броуэра: а) оксид MO_3 , собственные дефекты: вакансии кислорода, вакансии металла, электроны и дырки. Все дефекты имеют максимальный заряд. б) в указанном оксиде растворяется примесь MeO по механизму замещения.
2. Проанализировать зависимость электропроводности от давления кислорода в случаях а и б вопроса 1.
3. Проанализировать равновесие дефектов методом Броуэра: а) оксид MO_3 , собственные дефекты: вакансии кислорода, вакансии металла, электроны и дырки. Все дефекты имеют максимальный заряд. б) в указанном оксиде растворяется примесь MeO по механизму внедрения.
4. Проанализировать зависимость электропроводности от давления кислорода в случаях а и б вопроса 3.
5. Проанализировать равновесие дефектов методом Броуэра: а) оксид MO_3 , собственные дефекты: вакансии кислорода, вакансии металла, электроны и дырки. Все дефекты имеют максимальный заряд. б) в указанном оксиде растворяется примесь Me_2O_5 по механизму замещения.
6. Проанализировать зависимость электропроводности от давления кислорода в случаях а и б вопроса 5.
7. Проанализировать равновесие дефектов методом Броуэра: а) оксид MO_3 , собственные дефекты: вакансии кислорода, вакансии металла, электроны и дырки. Все дефекты имеют максимальный заряд. б) в указанном оксиде растворяется примесь Me_2O_5 по механизму внедрения.

8. Проанализировать зависимость электропроводности от давления кислорода в случаях а и б вопроса 7.
9. Проанализировать равновесие дефектов методом Броуэра: а) оксид M_2O_5 , собственные дефекты: вакансии кислорода, вакансии металла, электроны и дырки. Все дефекты имеют максимальный заряд. б) в указанном оксиде растворяется примесь Me_2O_3 по механизму замещения.
10. Проанализировать зависимость электропроводности от давления кислорода в случаях а и б вопроса 9.
11. Проанализировать равновесие дефектов методом Броуэра: а) оксид M_2O_5 , собственные дефекты: вакансии кислорода, вакансии металла, электроны и дырки. Все дефекты имеют максимальный заряд. б) в указанном оксиде растворяется примесь Me_2O_3 по механизму внедрения.
12. Проанализировать зависимость электропроводности от давления кислорода в случаях а и б вопроса 11.
13. Проанализировать равновесие дефектов методом Броуэра: а) оксид M_2O_5 , собственные дефекты: вакансии кислорода, вакансии металла, электроны и дырки. Все дефекты имеют максимальный заряд. б) в указанном оксиде растворяется примесь MeO_2 по механизму замещения.
14. Проанализировать зависимость электропроводности от давления кислорода в случаях а и б вопроса 13.
15. Проанализировать равновесие дефектов методом Броуэра: а) оксид M_2O_5 , собственные дефекты: вакансии кислорода, вакансии металла, электроны и дырки. Все дефекты имеют максимальный заряд. б) в указанном оксиде растворяется примесь MeO_2 по механизму внедрения.
16. Проанализировать зависимость электропроводности от давления кислорода в случаях а и б вопроса 15.
17. Проанализировать равновесие дефектов методом Броуэра: а) оксид MO_2 , собственные дефекты: вакансии кислорода, вакансии металла, электроны

и дырки. Все дефекты имеют максимальный заряд. б) в указанном оксиде растворяется примесь Me_2O_5 по механизму замещения.

18. Проанализировать зависимость электропроводности от давления кислорода в случаях а и б вопроса 17.
19. Проанализировать равновесие дефектов методом Броуэра: а) оксид MO_2 , собственные дефекты: вакансии кислорода, вакансии металла, электроны и дырки. Все дефекты имеют максимальный заряд. б) в указанном оксиде растворяется примесь Me_2O_5 по механизму внедрения.
20. Проанализировать зависимость электропроводности от давления кислорода в случаях а и б вопроса 19.
21. Проанализировать равновесие дефектов методом Броуэра: а) оксид MO_2 , собственные дефекты: вакансии кислорода, междоузельные ионы кислорода, электроны и дырки. Все дефекты имеют максимальный заряд. б) в указанном оксиде растворяется примесь MeO по механизму замещения.
22. Проанализировать зависимость электропроводности от давления кислорода в случаях а и б вопроса 21.
23. Проанализировать равновесие дефектов методом Броуэра: а) оксид MO_2 , собственные дефекты: вакансии кислорода, междоузельные ионы кислорода, электроны и дырки. Все дефекты имеют максимальный заряд. б) в указанном оксиде растворяется примесь MeO по механизму внедрения.
24. Проанализировать зависимость электропроводности от давления кислорода в случаях а и б вопроса 23.
25. Проанализировать равновесие дефектов методом Броуэра: а) оксид MO_2 , собственные дефекты: вакансии кислорода, междоузельные ионы кислорода, электроны и дырки. Все дефекты имеют максимальный заряд. б) в указанном оксиде растворяется примесь Me_2O_3 по механизму замещения.

26. Проанализировать зависимость электропроводности от давления кислорода в случаях а и б вопроса 25.
27. Проанализировать равновесие дефектов методом Броуэра: а) оксид MO_2 , собственные дефекты: вакансии кислорода, междоузельные ионы кислорода, электроны и дырки. Все дефекты имеют максимальный заряд. б) в указанном оксиде растворяется примесь Me_2O_3 по механизму внедрения.
28. Проанализировать зависимость электропроводности от давления кислорода в случаях а и б вопроса 27.
29. Классификация явлений переноса. Электронно-дырочное равновесие в кристаллах. Подвижность электронных носителей, зависимость от температуры (металла, полупроводники, ионный кристаллы).
30. Диффузия в кристаллах, основные понятия, классификация. Феноменологическое описание. Самодиффузия. Основные понятия, методы исследования.
31. Электропроводность кристаллов. Основные понятия. Числа переноса. Связь проводимости с концентрацией и подвижностью носителей. Соотношение Нернста-Эйнштейна.
32. Ионные проводники. Зависимость электропроводности от температуры, влияние природы и концентрации примеси. Конкретные примеры. Суперионные проводники.
33. Сопряжённый перенос массы и заряда. Стационарный диффузионный потенциал. Проанализировать на простейшем примере переноса пары дефектов M_i^* и e' .
34. Термоэлектрические явления. Связь коэффициента Зеебека с природой и концентрацией доминирующих носителей заряда.
35. Вывод уравнения для коэффициента Зеебека для доминирующих носителей заряда с локализованной природой.
36. Вывод уравнения для коэффициента Зеебека для доминирующих носителей заряда с делокализованной природой.

37. Применение оксидных материалов в современной энергетике.
38. Применение оксидных материалов с чисто электронной проводимостью в современной энергетике.
39. Применение оксидных материалов с чисто ионной проводимостью в современной энергетике.
40. Применение оксидных материалов со смешанной ионно-электронной проводимостью в современной энергетике.
41. Топливные элементы: от прототипа к последним разработкам.
42. Топливные элементы с жидкими электролитами.
43. Топливные элементы с твердыми электролитами.
44. Топливные элементы с полимерными электролитами.
45. Оксидные материалы для катодов SOFC.
46. Оксидные материалы для анодов SOFC.
47. Оксидные материалы для электролитов SOFC.
48. Оксидные материалы для интерконнекторов стэков SOFC.
49. Современные конструкции SOFC.
50. Современные технологии создания производительных SOFC.

III. Распределение часов курса по темам и видам работ

№ п/п	Тема, раздел.	Учебный план, часов.				
		Аудиторные занятия			Самостоятельная работа	Итого по темам
		Лекции	Семинары	Лабораторные работы		
1	Роль точечных дефектов в формировании структурно чувствительных свойств оксидов	8	4	0	12	24
2	Электротранспортные свойства оксидов	8	4	20	28	60
3	Применение оксидных материалов в современной энергетике.	8	4	12	20	44
4	Перспективные оксидные материалы для мембранных конверторов и твердооксидных топливных элементов (SOFC)	12	6	22	36	76
	Всего	36	18	54	96	204

IV. Форма итогового контроля

Экзамен

V. Учебно-методическое обеспечение курса

Рекомендуемая литература

1. Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. - М. Мир. 1969, 654 с.
2. Хенней Н. Химия твердого тела. - М. Мир. 1971.
3. Жуковский В.М., Петров А.Н. Введение в химию твердого тела. Уч. пособие, Изд-во УрГУ, Свердловск, 1987, 112 с.
4. Вест А. Химия твердого тела. Теория и практика. ч.1, 555 с., ч.2. 334 с. М. Мир. 1988.
5. Фистуль В.И. Физика и химия твердого тела. – М. Metallургия, т.1, 2, 1995
6. Жуковский В.М., Петров А.Н. «Термодинамика и кинетика реакций в твердых телах» 1987, Часть I. 168 с. Часть 2. 135 с., Уч. пособие, Изд-во УрГУ, Свердловск

7. Чеботин В.Н. Физическая химия твердого тела. –М. Химия. 1982, 319 с
8. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых оксидах.-М. Мир. 1975, 396 с,
9. Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах. М. Metallurgia. 1978. 215 с,
10. Гегузин Я.Е. Диффузионная зона. М. Наука. 1979. 343 с.
11. Бокштейн Б.С., Ярославцев А.Б. Диффузия атомов и ионов в твердых телах. М. МИССИС. 2005. 382 с.
12. J. Maier, Physical Chemistry of Ionic Materials, Wiley, 2004, 526 p.
13. A.J. Bosman, H.J. van Daal. Small-polaron versus Band Conduction in some Transition Oxides.//Advances in Physics, 1970, V.19, N.77, P. 118
14. Коровин Н.В. Электрохимические генераторы. М.: Энергия, 1974. 207 с.
15. В. С. Багоцкий, Н. В. Осетрова, А. М. Скуидии, Топливные элементы. Современное состояние и основные научно-технические проблемы.//Электрохимия, 2003, Т.39, №9, 1027-1045
16. T. Burchardta,, P. Goueres, E. Sanchez-Cortezon, Alkaline fuel cells: contemporary advancement and limitations.// Fuel. 81 (2002) p.2151.
17. M. Cifrain., K.V. Kordesch, Advances, aging mechanism and lifetime in AFCs with circulating electrolytes.// J. Power Sources 127 (2004) p. 234
18. E. Gulzow, M. Schulze, U. Gerke, Bipolar concept for alkaline fuel cells.// J. Power Sources 156 (2006) p.1–7
19. R.B. Ferguson, Apollo Fuel Cell Power System, Proc. 23rd Annual Power Sources Conf., 1969, pp. 11-13
20. Fuel Cell Handbook, Eds.: J. H. Hirschenhofer et al., Morgantown, West Virginia, 1998, pp.1-21
21. Handbook of Thermochemical Data for Compounds and Aqueous Species", H.E. Barner and R.V. Scheuerman, Wiley-Interscience, New York, 1978
22. H. J. M. Bouwmeester. Dense ceramic membranes for methane conversion.// Catalysis Today 82 (2003) 141–150
23. K. Tguchi. Internal reforming. in: Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Application, Eds.: W. Vielstich et al., Vol. 4: Fuel Cell Technology and Applications, Wiley and Sons, Chichester, England, 2003, p. 1057.
24. J.R. Frade, V.V. Kharton, A. Yaremchenko, E. Naumovich, Methane to syngas conversion Part I. Equilibrium conditions and stability requirements of membrane materials.// Journal of Power Sources 130 (2004) 77–84.
25. Nguyen Q. Minh, Review. Solid oxide fuel cell technology—features and applications.// Solid State Ionics 174 (2004) 271–277
26. F. Tietz, H.-P. Buchkremer, D. Stover. Components manufacturing for solid oxide fuel cells.// Solid State Ionics 152– 153 (2002) 373– 381
27. O. Yamamoto, Low temperature electrolytes and catalysts, in: Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Application, Eds.: W. Vielstich et al., Vol. 4: Fuel Cell Technology and Applications, Wiley and Sons, Chichester, England, 2003, p.1002

28. A.N. Petrov, V.A. Cherepanov, A.Yu. Zuev. Thermodynamics, defect structure, and charge transfer in doped lanthanum cobaltites: an overview.// *J Solid State Electrochem.* 10 (2006) 517-537
29. A.N. Petrov, O.F. Kononchuk, A.V. Andreev, V.A. Cherepanov, P. Kofstad. Crystal structure, electrical and magnetic properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$.// *Solid State Ionics* 80 (1995) 189-199
30. D.S. Tsvetkov, A.Yu. Zuev, A.I. Vylkov, A.N. Petrov. Oxide ion transport in undoped and Cr-doped $\text{LaCoO}_{3-\delta}$.// *Solid State Ionics* 178 (2007) 1458–1462
31. B.C.H. Steele, Materials for IT-SOFC stacks.// *Solid State Ionics* 134 (2000) 3–20
32. H. J.M. Bouwmeester. Dense ceramic membranes for methane conversion.// *Catalysis Today* 82 (2003) 141–150
33. Petrov A.N., Cherepanov V.A., Zuev A.Yu., Zhukovsky V.M. Thermodynamic Stability of Ternary Oxides in Ln-M-O (Ln=La, Pr, Nd; M=Co, Ni, Cu) Systems // *J. Solid St. Chem.*, **77**, (1988) 1-14.
34. Cherepanov V.A., Barhatova L.Yu., Petrov A.N. Phase equilibrium in the Ln-Mn-O system (Ln=Pr, Nd) and general aspects of the stability of the perovskite phases.// *J. Phys. Chem. Solids*, **55**, N3 (1994) 229-235.
35. J.R. Frade, V.V. Kharton, A. Yaremchenko, E. Naumovich, Methane to syngas conversion Part I. Equilibrium conditions and stability requirements of membrane materials.// *Journal of Power Sources* 130 (2004) 77–84.
36. T. Kawada and J. Mizusaki, Current electrolytes and catalysts, in: *Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Application*, Eds.: W. Vielstich et al., Vol. 4: Fuel Cell Technology and Applications, Wiley and Sons, Chichester, England, 2003, p. 987.
37. O. Yamamoto, Low temperature electrolytes and catalysts, in: *Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Application*, Eds.: W. Vielstich et al., Vol. 4: Fuel Cell Technology and Applications, Wiley and Sons, Chichester, England, 2003, p.1002
38. A. Weber, E. Ivers-Tiffée, Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications.// *Journal of Power Sources* 127 (2004) 273-283
39. K. Hilpert, W. J. Quadackers and L. Singheiser, Interconnects, in: *Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Application*, Eds.: W. Vielstich et al., Vol. 4: Fuel Cell Technology and Applications, Wiley and Sons, Chichester, England, 2003, p. 987
40. A. Zuev, L. Singheiser, K. Hilpert, Defect structure and isothermal expansion of A-site and B-site substituted lanthanum chromites.// *Solid State Ionics* 147 (2002) 1 – 11.
41. K. Hilpert, R.W. Steinbrech, F. Boroomand, E. Wessel, F. Meschke, A. Zuev, O. Teller, H. Nickel, L. Singheiser. Defect formation and mechanical stability of perovskites based on LaCrO_3 for solid oxide fuel cells (SOFC).// *Journal of the European Ceramic Society* 23 (2003) 3009–3020.
42. J.W. Fergus, Lanthanum chromite-based materials for solid oxide fuel cell interconnects, *Solid State Ionics* **171** (2004) 1–15

VI. Ресурсное обеспечение.

Мультимедийные аудитории:

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

Компьютерные классы:

1. Лаборатория компьютерных методов исследования в химии твердого тела «Лакомет» (ауд. 330) – 10 компьютеров.
2. Лаборатория компьютерных методов исследования перспективных материалов (ауд. 334) – 15 компьютеров.

Методические указания к изучению дисциплины «Формирование целевых свойств перспективных оксидных материалов. Теория и практика применения в твердооксидных топливных элементах».

Данное учебное пособие призвано показать химию новых перспективных оксидных материалов как науку, изучающую традиционную для химии вообще взаимосвязь между структурой, составом и свойствами веществ с учетом особенностей твердого состояния, а также дать представление о современных проблемах в данной области знания, решение которых позволит создавать новые твердофазные материалы с заданными свойствами.

Современный специалист в области материаловедения должен иметь знания о методах получения, структуре, химических и физических свойствах твердых оксидов. Данный раздел знаний находится на стыке двух фундаментальных наук: физики и химии твердого состояния. В результате современная физическая химия оперирует как понятиями классической химии (химическая связь, химический состав, реакции и т.п.), так и понятиями физики (дефекты в электронной и атомной структурах).

Под термином «состав» в современной химии твердого тела понимают не только соотношение основных компонентов, но и отклонения (в том числе и малые) от стехиометрии, а также содержание примесей, их распределение в объеме и на поверхности объекта. Термином «структура» обозначают кристаллическую структуру (дальний порядок), реализующуюся при данном элементном составе, тип, концентрацию и распределение доминирующих дефектов и микроструктуру — размеры и форму кристаллитов, их взаимную ориентацию, строение поверхности раздела фаз. Из разнообразных свойств твердых тел в данном пособии рассматриваются преимущественно те, которые связаны с дефектной структурой и переносом массы и заряда в сложных оксидах.

Понятно, что поставленная задача не может быть решена, если оставаться в рамках только неорганической, физической, коллоидной химии или физики

твердого тела, т.е. тех областей науки, которые часто рассматривают (по отдельности) упомянутые факторы. Поэтому при изучении дисциплины «Формирование целевых свойств перспективных оксидных материалов. Теория и практика применения в твердооксидных топливных элементах» необходимо опираться на содержание спецкурсов «Термодинамика и структура твердого тела», «Кинетика и механизм твердфазного синтеза» и «Структура и свойства сложнооксидных систем». Обучающиеся по этой дисциплине должны достаточно хорошо владеть не только необходимой учебной литературой, но и оригинальной научной литературой по проблемам формирования свойств перспективных оксидных материалов для различных современных приборов и устройств.

Для лучшего освоения материала студентам предлагается проанализировать оригинальные научные статьи и выступить на семинаре. Студентам предоставляется возможность провести компьютерное моделирование процессов взаимодействия дефектов в кристалле на экспериментальных данных, представленных в оригинальной научной литературе.

В данном пособии химия новых перспективных оксидных материалов представлена как последовательность взаимосвязанных глав.

Первая глава посвящена проблемам дефектного состояния твердых тел, влиянию газовой фазы на равновесие дефектов в твердых телах.

Во второй главе рассматриваются электротранспортные свойства сложных оксидов: совместный перенос массы и заряда, температурная зависимость электронной проводимости в смешанных проводниках, гальванические цепи для изучения неорганических соединений с высокой электронной составляющей проводимости.

В третьей главе представлены конкретные примеры применения оксидных материалов в современной энергетике, преимущества топливных элементов по сравнению с традиционными методами производства энергии.

Четвертая глава посвящена материалам кислородпроводящих мембран и принципам улучшения целевых свойств мембран путем повышения смешанной и кислородно-ионной электропроводности.

Учебное пособие предназначено для студентов старших курсов, знакомых с основами общей физики, неорганической и физической химии, квантовой механики и строения молекул.

Студенты, обучающиеся по дисциплине «Формирование целевых свойств перспективных оксидных материалов. Теория и практика применения в твердооксидных топливных элементах», должны приобрести следующие компетенции:

- 1) Знание особенностей протекания реакций в твердых телах.
- 2) Представление о методах синтеза, термической обработке и получении материалов с прогнозируемыми свойствами.
- 3) Использование полученных знаний для решения проблем формирования свойств материалов для их использования в различных современных приборах и устройствах.

Студенты, изучившие эту дисциплину, должны уметь выбирать наиболее удобный и простой метод получения материала с заданными свойствами.

Они должны хорошо представлять термодинамическое описание процессов разупорядочения кристаллической решетки оксидных соединений, относящихся к различным структурным типам.

Наконец, они в состоянии промоделировать различные свойства оксидных материалов (такие как дефектная структура, кислородная нестехиометрия и др.) в зависимости от метода их получения. Помимо знания структуры и физико-химических свойств моделируемых объектов необходимо хорошо представлять принципы самого моделирования и методы решения минимизационной задачи, например, метод наименьших квадратов

Учебное пособие «Формирование целевых свойств перспективных оксидных материалов. Теория и практика применения в твердооксидных топливных элементах» предназначено для сопровождения курса с одноименным названием. Оно призвано оказать существенную помощь изучающим этот курс по всем его разделам.