

Концептуальный обзор "Некоторые проблемы современной электрохимии" Оргкомитет IV Украинского съезда по электрохимии (сентябрь 2005 г.) планирует в качестве пленарного доклада, учитывая роль Института общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины и его бывшего руководителя академика АН УССР А.В. Горыдыского (1930–1992) в развитии электрохимии в стране. Нарочито предвосхищая открытие съезда этой публикацией, Редколлегия журнала приглашает делегатов съезда, электрохимиков страны и просто читателя к широкому и конструктивному обсуждению проблем фундаментальной и технической электрохимии.

УДК 541.135:541.138:669.793

**С.В. Волков, Л.Ф. Козин, А.А. Омельчук**

## **НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ СОВРЕМЕННОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ**

Рассмотрены некоторые достижения и тенденции развития фундаментальной, технической и прикладной электрохимии, а также важнейшие проблемы и задачи, решение которых сможет стимулировать развитие электрохимии в новом тысячелетии.

**Введение.** Авторы публикуемой статьи были бы счастливы, если бы освещение затронутых в ней проблем принадлежало перу известных электрохимиков страны — академиком НАН Украины Ю.К. Делимарскому и/или А.В. Горыдыскому. Однако их уже нет среди нас, ушли из жизни и другие видные электрохимики члены-корреспонденты НАН Украины Л.И. Антропов, М.А. Лошкарев, В.И. Шаповал, полностью осиротив к 2000 году представительство электрохимиков в Национальной академии наук Украины.

С сожалением приходится констатировать, что с уходом из жизни таких лидеров электрохимии, как академики АН СССР—РАН А.Н. Фрумкин, Я.М. Колотыркин, А.Н. Барабошкин, В.Е. Казаринов, серьезно обеднела и мировая электрохимическая наука, не говоря уже о российской. Более того, в настоящее время в России Институт электрохимии РАН из-за свертывания его кадрового и научного потенциала объединен с ИФХ РАН. У нас также отмечается отток электрохимиков из научной сферы в "чиновничью", "бизнесовую" и образовательную системы.

Такой неутешительный для стран СНГ к концу XX века итог научной деятельности, особенно в электрохимии, заставляет нас, сотрудников Института общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, уч-

реждения—основоположника электрохимической науки в Украине (В.А. Плотников, В.А. Избеков, Ю.К. Делимарский, А.В. Горыдыский, В.И. Шаповал, О.Г. Зарубицкий и их многочисленные ученики), попытаться разобраться в сложившейся ситуации и выяснить, обусловлено ли это естественными возрастными и привнесенными экономическими причинами или тем, что сворачивается, пока что регионально, именно научная фундаментальная электрохимическая проблематика (будем надеяться, что не глобально). Подтверждением последнего мог бы служить ажиотаж, поднятый, в первую очередь самими электрохимиками, вокруг спекулятивно "открытого" холодного термояда.

Однако анализ современных проблем электрохимии в основном отвергает эти пессимистические суждения и вопросы и приводит к более оптимистическим, правда, прежде всего, для прикладной электрохимии, ответам и выводам, тем более ценным в силу объективности коллективного размышления авторов статьи — ученых разных поколений, школ, сфер и уровней интересов.

Один из авторов не только по долгу службы курирует научную электрохимическую тематику, но и принимает непосредственное участие, например, в квантово-химических работах

© С.В. Волков, Л.Ф. Козин, А.А. Омельчук, 2005

по гомогенному и гетерогенному переносу электрона и др. [1—5]. Второй автор — старейший ученый-электрохимик (в институте с 1953 года), плодотворно сотрудничавший с А.В. Городыским, Д.В. Сокольским, А.Г. Морачевским и другими учеными, известен работами по электрохимии в водных растворах [5—10]; третий — самый молодой доктор наук среди электрохимиков института, ученик школы Ю.К. Делимарского в области электрохимии ионных расплавов, в настоящее время как заместитель директора ответственен за дальнейшее развитие электрохимии, по меньшей мере, в рамках института [11—15].

\* \* \*

Анализ мировых тенденций развития электрохимии как науки и связанных с ней технических и прикладных проблем позволяет очертить следующий круг ее важнейших направлений. К фундаментальным проблемам электрохимии можно отнести:

- кинетику сложных электрохимических реакций, включая реакции электрокатализа;
- квантово-механические модели электрохимических реакций;
- проблемы наноэлектрохимии и биоэлектрохимии — как новых, специфических разделов электрохимии.

Важнейшие технические и прикладные проблемы современной электрохимии можно условно разделить на следующие три блока:

I. Электрохимическая металлургия и материаловедение:

- электролиз, в том числе непосредственно сплавов, интерметаллидов и пр.;
- электрорафинирование;
- гальванотехника и металлообработка;
- электросинтез, включая органические соединения.

II. Электрохимическая энергетика:

- молекулярная электрохимия (электролиты, в том числе твердые, проводящие полимеры и др.);
- химические источники тока и аккумуляторы;
- топливные элементы;
- водородная энергетика;
- электрохимические преобразователи и накопители энергии, включая фотоэлектрохимию, суперконденсаторы и пр.

III. Электрохимия и экология:

- электрохимическая экология и экологическая электрохимия;
- сенсоры;
- коррозия.

Не все из перечисленных проблем, к сожалению, затронуты в статье или же затронуты не в одинаковой степени. Да это и естественно — за акценты, как всегда, ответственны профессионализм, научные интересы и объективность авторов.

## 1. Фундаментальные проблемы электрохимии

**Кинетика сложных электрохимических реакций.** Представления о кинетике и механизме электродных реакций и элементарном акте переноса заряда (электрона) через границу раздела фаз электрод—электролит определяются как достижениями в технике эксперимента, так и успехами в смежных областях знаний (в физике твердого тела, химической физике и др.). Еще сравнительно недавно электродные реакции разряда ионов многовалентных металлов  $M^{Z+}$  и ионизации металла  $M^0$  рассматривали на макроуровне и полагали, что они подчиняются закономерностям диффузионной кинетики или теории замедленного разряда при переносе  $z$ -электронов в одну стадию [16, 17]. Исследования анодных и катодных реакций многовалентных металлов на микроуровне показали, что разряд и ионизация металлов на электродах могут протекать постадийно по одноэлектронному механизму каждой из  $z$ -стадий (концепция гомостадийности) [5, 17—19]; состоять из электрохимических реакций (ЭХР) переноса электронов с образованием интермедиатов (ионов низкой валентности) и последующих химических реакций превращения интермедиатов в конечные продукты по реакциям диспропорционирования (ДПП) (концепция гетеростадийности) [5, 7, 17—20]. Однако полностью исключать маловероятный механизм одновременного и одностадийного переноса  $z$ -электронов преждевременно, о чем свидетельствуют экспериментальные данные школ В.И. Шаповала [21, 22] и Е.Г. Полякова [23] по разряду многовалентных ионов Mo, W и других металлов в расплавленных электролитах. Пятикратно вырожденные  $d$ -электронные уровни этих ионов обуславливают возможность переноса с одной энергией до 10 электронов при задействовании зонных электронов катода той же энергии.

В соответствии с концепцией гомостадийности электродный процесс состоит из  $z$ -стадий одноэлектронных переходов при разряде или ионизации с образованием при  $z=3$  интермедиатов ( $z-i$ -й валентности ( $M^+$ ,  $M^{2+}$ ...)) [5, 7, 17

—20], отвечающих переходному состоянию или, другими словами, активированному комплексу (АК) [7, 19]. Между интермедиатами  $M^+$ ,  $M^{2+}$  в двойном электрическом слое с участием АК устанавливается термодинамическое равновесие. Термодинамические свойства интермедиатов — ионов  $M^+$  и  $M^{2+}$  — различны и потому они, образуясь в процессе электролиза при изменении  $i$  или  $E$ , могут вступать в реакции ДПП. Скорости электрохимического потребления  $M^+$ ,  $M^{2+}$  не равны друг другу ( $i_1 \neq i_2$ ). Скорость установления термодинамического равновесия химических реакций, например реакций ДПП в системах  $M^+|M^{2+}$ ,  $M^+|M^{3+}$ ,  $M^{2+}|M^{3+}$  или реакций РПП (репропорционирования) в системах  $M^{2+}|M^0$ ,  $M^{3+}|M^0$  при отсутствии пассивации на электродах, как показано в работах [5, 7, 17, 18, 20], сильно различаются. Поэтому интермедиаты в процессе электролиза могут не только переноситься из приэлектродного слоя в объем электролита ( $i_2 < i_1$ ;  $i \approx i_1$ ) [24], но и подвергаться реакциям ДПП с высокой скоростью (от  $1.5 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$  для  $[\text{Zn}^+]$  до  $2.2 \cdot 10^5 \text{ M}^{-2} \cdot \text{c}^{-1}$  для  $[\text{Au}^+]$ ) [5, 17, 18]. Как следует из данных работы [24], константа скорости диффузионного массопереноса интермедиатов  $M^+$ , образующихся на первой стадии электролиза, имеет малое значение:  $k_{D,M^+} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ м/с}$ . Сопоставление величин  $k_{D, \text{ДПП}}$  и  $k_{D,M^+}$  показывает, что константы скорости реакций ДПП в миллионы раз превышают значения  $k_{D,M^+}$ . В расплавах солей также возможны электродные процессы, в которых разряду ионов  $M^{Z+}$  сопутствует реакция ДПП интермедиатов, а ионизации  $M^0$  предшествует РПП, при этом конечный продукт образуется по электрохимической реакции их окисления [21, 22].

Детально кинетика и механизм электродных процессов многовалентных металлов с участием реакций ДПП ионов промежуточной валентности  $M^{(z-j)+}$  (где  $j < z$ ) и их образования по реакциям РПП рассмотрены в многочисленных работах [5—8, 17, 18, 20, 25, 26].

Реакции ДПП относятся к окислительно-восстановительным (окс/ред) реакциям многовалентных металлов, наиболее часто встречающимся в технической электрохимии. А.Н. Фрумкин окс/ред реакции и кислотно-основные, протекающие в объеме раствора и на границе раздела фаз, к которым относятся реакции ДПП и РПП, отнес к области современной электрохимии, из которой они выпали, по его мнению, "по случайным историческим причинам" [27].

Однако это не так. Просто вовлечение в рассмотрение кинетики электрохимических реакций сопутствующих или предшествующих электродному процессу химических реакций сильно усложняет обсуждение проблемы.

Вследствие высокой реакционной способности интермедиатов  $M^+$ ,  $M^{m+}$ ,  $M^{(z-j)+}$  термодинамически дозволённые реакции ДПП в объеме двойного электрического слоя (ДЭС) протекают с высокой скоростью и их время жизни мало ( $\tau = h/kT$ ), что приводит к неопределенности в установлении механизма электродного процесса. Расчет показывает, что при 298 К минимальное время жизни ( $\tau$ ) частицы интермедиата  $M^{m+}$  равно  $10^{-13} \text{ с}$ . Поэтому, по нашему мнению, для выявления вклада ЭХР в скорость электродного процесса необходимо использовать экспериментальные методы, позволяющие соблюсти соответствие между длительностью воздействия электрического сигнала на электрод (без концентрационных изменений в результате химических реакций между ионами интермедиатов) и временем  $\tau_i$  регистрации изменения потенциала и тока ( $E-i$ -кривые). Детали методик для изучения быстрых ЭХР приведены в работах [5—10, 17, 18, 20].

В теоретической электрохимии сложных реакций остается экспериментально не подтвержденным представление о безбарьерных и безактивационных реакциях [28, 29]. Как было отмечено В.С. Багоцким, "пока еще нет четких экспериментальных доказательств появления предельных токов в результате безактивационной реакции" [30]. По нашему мнению, безбарьерные реакции ассоциируются с экзотермическими реакциями, протекающими самопроизвольно. Не развиты кинетика и механизм реакций недонапряжения (НДНП) и данному эффекту не дано термодинамическое обоснование [31]. Нам представляется, что для развития теории эффекта НДНП необходимо совершенствовать *in situ* методы наблюдения за электродной поверхностью (SECM — сканирующий электрохимический, STM — сканирующий туннельный микроскопы), сочетая их с электрохимическими методами исследования быстрых ЭХР. Только в этом случае удастся выявить влияние соосажающихся на электроде-подложке ЭХР ( $M_i^{Z+} \rightarrow M_i^{m+} \rightarrow M_i^0$ ) на кинетику НДНП, установить роль структуры адсорбционных слоев реагентов в процессе их электровосстановления. Кинетические данные позволят вскрыть природу механизма НДНП, обусловленного, по нашему

мнению, процессами деполяризации на границе раздела  $M_i^{Z+}|M_k^0$ , следствием которого является восстановление  $M_i^{Z+}$  до интермедиатов, их ДПП с образованием твердых растворов или кластеров в бинарной системе  $M_i^0—M_k^0$ . Изучение процесса НДНП представляет уникальную возможность получить информацию о таких электрохимических процессах, как адсорбция, перенос заряда, поверхностная диффузия, зарождение кристаллов, изменение строения ДЭС и др. Электроосаждение монослоев адатомов в условиях НДНП позволяет повысить электрокаталитическую активность, селективность и коррозионную стойкость электродов.

Для достижения успехов в установлении истинных механизмов кинетики сложных ЭХР с участием многовалентных металлов необходимы глубокие знания физико-химических свойств интермедиатов: их стандартных электродных потенциалов, констант скорости и равновесий реакций ДПП. Только в этом случае при разработке того или иного механизма на основе кинетических данных можно придерживаться принципов термодинамической микрообратимости даже для случая электродных процессов, в которых принимают участие быстрые химические реакции превращения интермедиатов электрохимических стадий. В результате электрохимия приобретет свое истинное значение как наука, в этом случае изучающая механизмы переноса заряда через границу раздела фаз металл (электрод)—раствор с образованием в объеме ДЭС интермедиатов (в органической электрохимии радикалов) и их превращений. Для современной теоретической электрохимии необходимы не формальные данные о переносе заряда через границу раздела фаз электрод—раствор, а знания истинного механизма переноса электрона с фиксацией образования интермедиатов, времени их жизни, кинетики и энергетики их превращения по реакциям ДПП в ДЭС с образованием кристаллических осадков или их растворения при анодном процессе.

**Кинетика реакций электрокатализа.** Известно, что с использованием каталитических процессов в промышленности получают более 80 % химических продуктов [32]. Катализаторы применяются также и в относительно новом научном направлении электрохимии — электрокатализе, в электрокаталитических системах (ЭКС), в которых реагент может находиться как в жидкой, так и в газовой фазе, а электроды, мо-

дифицированные ад-атомами, могут проявлять электрокаталитические свойства [33]. ЭКС характеризуются многостадийными процессами, включающими образование интермедиатов, адсорбцию, хемосорбцию, ориентирование молекул растворителя на поверхности электрода-катализатора, так что в этих системах наблюдаются все возможные взаимодействия реагента — реагирующей частицы с атомами поверхностного слоя решетки металла-катализатора [33—36]. Так, для изучения хемосорбционных характеристик металлических катализаторов по исследуемым реагентам (водороду, кислороду, органическим соединениям и пр.), для определения степени заполнения поверхности реагентом-адсорбатом, величины электрической емкости и энергетической неоднородности поверхности катализаторов, зависимости теплот адсорбции водорода от природы металлов-катализаторов широко применяют непрерывно совершенствующийся электрохимический метод (ЭХМ) снятия кривых заряжения [37]. Для выявления каталитических свойств поверхности металлов и каталитической активности систем металл—водород, установления электрохимических свойств интермедиатов в ЭКС широко используется также снятие потенциодинамических  $i, E$ -кривых [35]. Этот метод позволил исследовать характеристики водородной области адсорбции, изучить свойства адсорбированного водорода, который в зависимости от потенциала может быть слабо или прочно связанным и, следовательно, проявляет различную реакционную способность в реакциях ЭКС [38]. Нам представляется, что любые системы металл—жидкая или газообразная фаза, обладающие воспроизводимыми потенциалами и высокими скоростями обменных реакций, могут быть отнесены к ЭКС. С помощью ЭХМ можно исследовать каталитические свойства даже отдельных граней кристаллов катализатора. Селективность электрокаталитических реакций (ЭКР) выше селективности каталитических реакций. Особая ценность исследования ЭКС заключается в возможности изучения кинетики адсорбции реагентов на катализаторах, изучения и регулирования энергетического состояния катализатора непосредственно в момент протекания окислительно-восстановительных реакций и механизма активирования ЭКС под воздействием поляризующего электрического тока. С помощью ЭХМ можно устанавливать лимитирующие стадии и участие интермедиатов в

электрокаталитических процессах (ЭКП), механизм которого заключается в последовательных реакциях переноса электрона от одного реагента в катализатор, а затем от катализатора к другому реагенту. ЭКП представляет собой совокупность последовательно-параллельных стадий, состоящих из стадии адсорбции (хемосорбции), описываемой логарифмической изотермой Темкина и последующего преобразования адсорбированных реагентов под воздействием электрического потенциала (электрокатализ) в интермедиаты и стадии их химического превращения в конечные продукты. Кинетика адсорбции описывается уравнением Рогинского–Зельдовича. Накоплен опыт и по применению уравнения Тафеля для анализа скорости электрохимических реакций и установления механизма ЭКП [35]. В этом плане кинетика ЭКП не отличается от кинетики сложных электрохимических реакций разряда и ионизации многовалентных металлов. Таким образом, в основе теории кинетики ЭКС лежат электрохимические теории элементарного акта переноса заряда (протона) и строения границы раздела электрод-катализатор | раствор, закономерности адсорбции и кинетики химических и электрохимических реакций. Механизм ЭКП окисления и восстановления органических соединений на переходных металлах и их сплавах, модифицированных добавками каталитически активных металлов (хемосорбция или адсорбция органического соединения на электроде-катализаторе, кинетические закономерности отдельных стадий и стадии переноса заряда) исследован во многих работах [32–38].

Следует подчеркнуть, что электрохимические методы используются не только для исследования электрокаталитических систем, но и позволяют по изменению потенциала электрода или силы тока идентифицировать адсорбционные и хемоадсорбционные стадии, определять природу электрохимических стадий, стимулировать образование промежуточных соединений и, как следствие, управлять скоростью брутто каталитического процесса. Поэтому важнейшей задачей электрокатализа будущего является разработка феноменологических теорий электрокатализа для получения продуктов с заданными свойствами путем сочетания электрохимических реакций образования интермедиатов с сопутствующими быстрыми химическими реакциями их превращения в конечные продукты. Не менее актуальным является рас-

ширение исследований технически важных для энергетики и промышленности различных типов электродов-катализаторов с прогнозируемыми электроактивными центрами с целью сочетания электрохимических стадий с химическими стадиями и создания высокопроизводительных ЭКП. Особый интерес для электрокатализа, как и для его аналога — гетерогенного катализа, представляет размерный фактор. Активность и тонкодисперсных катализаторов, и катализаторов с нанесенными активными металлами, например, катализаторов гидrogenизации и электрокатализаторов для топливных элементов, зависит от размера электроактивных частиц. Наночастицы многих металлов и их соединений вследствие размерного фактора изменяют энергетические, электронные, адсорбционные и хемосорбционные свойства и приобретают свойства наноструктурированных катализаторов, обладающих высокой реакционной способностью и каталитической активностью.

**Квантово-механические модели электрохимических реакций.** Основателями квантово-механической теории переноса заряда в растворах, а также на границе раздела электрод | электролит являются Р.Р. Догондзе, В.Г. Левич и А.М. Кузнецов [39, 40]. Этими учеными перенос электрона был представлен как квантовый переход между двумя поверхностями потенциальной энергии с определенным электронным состоянием. Были созданы теории адиабатических и неадиабатических электронных переходов, выявлена роль квантовых и классических колебательных степеней свободы и высокочастотных флуктуаций при поляризации растворителя, исследованы электродные окс/ред реакции и реакции в растворах различной природы с точки зрения квантового переноса заряда, включая реакции мостикового переноса электрона. Особое место в теоретической электрохимии принадлежит квантово-механической модели реакции выделения водорода, которая включает процесс переноса протона, учитывает роль полярной среды и изменения межмолекулярного расстояния в процессе туннелирования протона под энергетическим барьером. Поэтому относительно простая реакция электрохимического восстановления ионов водорода (ЭВИВ) рассматривалась как состоящая из 4–5 стадий. Некоторых успехов квантовая электрохимия достигла в области переноса электрона на примере ЭВИВ на металлических электродах [41, 42]. Основная трудность

квантовой теории ЭВИВ состоит в количественном описании энергетики перехода от нормальной области протекания (ЭХР) к безбарьерной и безактивационной.

Следует признать, что ЭХР, протекающие на реальной границе раздела электрод|раствор, являются крайне сложным объектом для квантовой электрохимии и точность получаемых расчетных количественных данных, даже для простых электрохимических моделей, крайне низка. Последнее обусловлено тем, что элементарный акт переноса заряда связан с реорганизацией растворителя и переориентацией его диполей, образованием активированного комплекса, его распадом с образованием интермедиата, который может практически мгновенно превращаться в конечный продукт по реакции ДПП [5, 18, 41, 42]. Поэтому реальные квантово-механические модели ЭХР многовалентных металлов должны включать и химические стадии, являющиеся очень сложными для их математической интерпретации. Как отмечал академик А.В. Городыский, "включение химических стадий заметно усложняет описание электродного процесса" [28].

Пока еще не создана квантовая электрохимия, используя уравнения которой можно было бы рассчитать токи обмена разряда-ионизации водорода или любого металла, получить поляризационные характеристики электродного процесса (угловые коэффициенты, коэффициенты переноса заряда, токи обмена) в том или ином электролите, величину перенапряжения, рассчитать энергию активации ЭХР и сопоставить расчетные значения с экспериментальными данными. Несмотря на прошедшие 35—40 лет со времени создания квантовой теории элементарного акта переноса заряда, до сих пор отсутствуют методики расчета параметров реакций разряда-ионизации любого металла Периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Не разработаны принципы математического моделирования процесса переноса одного электрона с поверхности электрода на многовалентный ион  $M^{Z+}$  через ДЭС в системе раствор|электрод (электровосстановление) или, наоборот, перехода из иона  $m$ -й валентности и любой массы на поверхность электрода (электроокисление). Не созданы пока квантово-механические теории (модели) многоэлектронных ЭХР, с помощью которых можно было бы получить количественные энергетические обоснования вероятности образования активи-

рованных комплексов и интермедиатов при переносе одного  $m$ - или  $z$ -электрона. Квантовыми электрохимическими теориями до сих пор не обосновано, возможен ли перенос  $z$ -электронов сразу в одну стадию или более термодинамически и кинетически благоприятен  $z$ -стадийный перенос по одному электрону [1—3]. Какие превращения при этом претерпевают активированный комплекс и образующиеся интермедиаты, как изменяется при этом активационный барьер? Нам представляется, что ответ на эти фундаментальные вопросы можно получить, сочетая экспериментальные методики фемтосекундных импульсов фемтохимии с методикой электрохимической осциллографии или импульсных потенциостатов высокого разрешения. Высокая эффективность фемтохимии заключается в том, что фемтосекундные импульсы длительностью  $10^{-15}$ — $10^{-14}$  с позволяют детектировать смещение ядер реагирующих частиц на расстояния, равные  $0.1 \text{ \AA}$ , то есть получить высокие пространственные, энергетические и временные разрешения.

**Проблемы наноэлектрохимии.** Наноэлектрохимия относится к новому, только формирующемуся научному направлению. Экспериментальная электрохимия оперирует электродами с размерами от сантиметра до его микродолей (микро-, ультрамикро- и тонкопленочные электроды ( $<10^{-6}$  см)) и объемами электролитов от долей  $\text{дм}^3$  до тонкослойных или микроячеек ( $10^{-4}$ — $10^{-2}$   $\text{дм}^3$ ), в то время как меры хемосорбционных слоев составляют доли нанометра ( $10^{-9}$ — $10^{-10}$  м). Наноэлектрохимия оперирует размерами от долей до десяти нанометров ( $0.1$ — $10$ )  $\cdot 10^{-9}$  м, при объемах растворов до  $10$  ндм<sup>3</sup> с двумя ультрамикроэлектродами вдоль одной оси [43]. Основная трудность квантовой теории ЭВИВ состоит в количественном описании энергетики перехода от нормальной области протекания ЭХР к безбарьерной и безактивационной. Наряду с чисто электрохимическими способами исследования свойств наночастиц используют смежные — зондовые методы локального исследования поверхности, дифракционные, оптические и малоугловые рентгеновские методы.

Размерный эффект той или иной реакционной системы (например, переноса заряда  $M^{m+}$ -иона на наноэлектрод) может играть важную роль в электрохимических процессах: так, малые капли жидкостей, кластеры и мелкодисперсные частицы металлов имеют соответст-

венно большее давление пара, более высокую растворимость в ртути и более электроотрицательный потенциал по сравнению с обычными образцами. Уменьшение размеров частиц до нанометровых величин приводит к изменению температуры плавления, теплоемкости, электропроводности и появлению новых оптических, магнитных, электронных и электрохимических свойств. Установлено, что стандартный потенциал в системе с одним атомом  $\text{Ag}|\text{Ag}^+$  равен  $-1.8$  В, а в системе с двумя  $\text{Ag}_2$  и тремя атомами  $\text{Ag}_3$  в кластере он соответственно равен  $-0.1$  и  $-0.8$  В. Для микроэлектрода, состоящего из кластера с  $n=10$ , стандартный потенциал электрода  $E^{\circ}\text{Ag}_{10} = +0.2$  В, а при  $n \rightarrow \infty$  он приобретает стандартное значение, характерное для монокристаллического серебра:  $E^{\circ}\text{Ag}_n = +0.799$  В (отн. н.в.э.) [44, 45].

Детальное исследование влияния размера частиц показало, что с уменьшением размера частиц стандартный потенциал системы  $\text{MO}|\text{M}^+$  сдвигается в отрицательную сторону. Примерно такой же сдвиг претерпевает и потенциал нулевого заряда  $E_q = 0$ , при этом соответственно снижается работа выхода электрона и, как следствие, повышается химический потенциал электродов-реагентов [46].

Снижение энергии выхода электрона из наночастицы и повышение химического потенциала приводит к увеличению электрохимической активности атомов, кластеров, наночастиц металлов, материалов на их основе и, как следствие, их коррозионной неустойчивости. Высокая реакционная способность металлических наночастиц обусловлена наличием некомпенсированных химических связей поверхностных атомов. Анализ строения наноструктурированных частиц металлов показал, что кластеры и наночастицы размером 1 нм содержат 10–15 атомов, которые почти все являются поверхностными. В частицах размером 10 нм находятся примерно  $10^4$ – $10^5$  атомов, причем из них только 15 % являются поверхностными. Наибольшей химической реакционной способностью обладают наночастицы с размером не более 4 нм. Проявляется влияние размера частиц и на строение двойного электрического слоя (ДЭС). Размер частиц сказывается и на кинетике электрохимических реакций. При диффузионном контроле плотность предельного диффузионного тока пропорциональна коэффициенту диффузии  $D^m$  ( $m \leq 2/3$ ) и квадрату характерного размера ( $r^2$ ) электрода. При нанораз-

мерном электроде, соизмеримом с толщиной диффузионного слоя, определяющую роль играют краевые эффекты, и плотность предельного диффузионного тока пропорциональна коэффициенту диффузии  $D^{1/2}$  и обратно пропорциональна величине  $r$ .

При замедленном разряде или ионизации закономерности переноса электрона в системе нанозлектрод | реагент зависят от размеров реакционного слоя, максимального приближения реагента к поверхности электрода  $\chi_{\min}$ , которое зависит от стерических ограничений, а также определяется адсорбционными, хемосорбционными и электростатическими взаимодействиями в электродной системе. Обычно перенос электрона для реагентов осуществляется на расстояния от десятых долей нанометра до  $\chi_{\min} > 1$  нм, но преобладает перенос в тонком приэлектродном слое, называемом реакционным слоем, равном  $\delta\chi$  [73]. Уравнение для скорости, например, катодного электродного процесса с учетом размерного фактора в этом случае приобретает вид:

$$i = \text{const} \cdot \chi_{\min} \cdot \delta\chi \cdot \exp(-E_a/RT) = \text{const}' \cdot \chi_{\min} \cdot \delta\chi \cdot \exp(-\alpha_z F \Delta E / RT).$$

Величина  $\chi_{\min}$  включает не только электронное перекрытие электронных оболочек реагента и нанозлектрода, определяющее величину предэкспоненциального множителя в уравнении скорости, но и значения энергии активации  $E_a$  и перенапряжения  $\Delta E$  электродной реакции.

При изучении межфазного перехода электронов [43] на Au-нанозлектродах (диаметром несколько нм) и Au-наночастицах размером 1–3 нм, для стабилизации покрытых тиолом или алкантиолами, с помощью *in situ* STM наблюдали туннельный последовательный переход единичных электронов при комнатной температуре. Однако последовательный переход единичных электронов зависел от конструктивных особенностей STM (внешнего напряжения  $V_{\text{ext}}$ , межфазных емкостей  $C_1$ ,  $C_2$ , заданных сопротивлений первого  $R_1$  и второго  $R_2$  переходов электронов  $R_2 \gg R_1$  и пр.).

Нанозлектрохимия, теоретической основой которой является квантово-химическая теория электронного переноса, находится в начальной стадии становления и во многом зависит от накопления экспериментального материала, осуществляемого с применением следующих со-

временных методик: *in situ* сканирующей туннельной микроскопии (STM); сканирующей электрохимической микроскопии (SECM); методики туннелирования отдельного электрона (ТОЭ). Пока что продвижение наноэлектрохимии определяется сложностью постановки эксперимента, обусловленной трудностью изготовления наноэлектродов и измерения малых величин токов и смещения потенциалов, а также малой достоверностью данных из-за флуктуации заряда и потенциала на границе раздела фаз.

**Проблемы биоэлектрохимии.** Хотя биоэлектрохимия имеет достаточно длинную историю среди прочих разделов электрохимии, она из-за сложности изучаемых объектов наименее разработана теоретически. Многие функции — восприятие зрительного образа, усвоение пищи с получением энергии, дыхание, сокращение мышц, перемещение индивидуума и т.д. — биологический организм выполняет с помощью команд и действий нервных импульсов, сходных с передачей электронов, протонов и другими электрохимическими проявлениями. Так, биоэлектрохимия изучает механизмы фотосинтеза и дыхания, в которых главную роль выполняют окс/ред реакции. Системы фотосинтеза трансформируют приносимую квантами света энергию высокого уровня (~1.8 эВ) в энергию низкого уровня (~0.3 эВ) и в аденозинтрифосфорные кислоты (АТФ), никотинамидаденин-нуклеотиды (НАД<sup>+</sup>) и никотинамидаденин-нуклеотидфосфаты (НАДФН). В системах фотосинтеза выделяют энергопреобразующий и химический блоки. Химический блок осуществляет связывание CO<sub>2</sub> и последующее его восстановление до сахаров в ферментативном цикле Кальвина. Энергопреобразующий блок, включающий систему дыхания, трансформирует энергии высокого уровня (~1.2 эВ) при окислении кислородом органических соединений (сахаров, жиров, аминокислот) в энергию фосфатных связей АТФ в соответствии с циклом Кребса [47]. В процессе дыхания осуществляется множество обратимых, полуобратимых и необратимых окс/ред реакций. В обратимых реакциях перенос электронов протекает с высокой степенью обратимости только в том случае, если переход реагирующей молекулы из окисленного состояния в восстановленное или обратно не связан с существенной перестройкой ее конфигурации и, как следствие, обусловлен сравнительно ма-

лым изменением свободной энергии Гиббса. Высокая степень обратимости реакций биосинтеза и окисления, в том числе и белков, реализуется благодаря электрокаталитическим и ферментным реакциям [47]. Существует огромное множество биологических редокс-систем, в которых переносится один электрон (железопорфирины, железосернистые белки), два электрона (хиноны), а также в зависимости от условий — один или два (флавины). Перенос электронов часто сопряжен с биосинтезом целой гаммы природных соединений. Тем не менее, фундаментальные уравнения электрохимии оказываются применимыми для количественного описания равновесий в биологических редокс-системах переноса электронов, включающих митохондриальные цепи, системы фотосинтеза АТФ, НАД, НАДФ<sup>+</sup>, НАДФН, ДНК, олигонуклеотиды и пр. [47, 48].

Биоэлектрохимия играет важнейшую роль в генерации и передаче нервного импульса в живых организмах, которая осуществляется с высокой скоростью и лежит в основе информационных и энергопреобразующих систем, начиная от бактериальной клетки до клетки организма животного. Для биоэлектрохимических систем представляет интерес изучение сложных реакций переноса электронов, приводящих к электрической активности возбудимой среды, моделирующей поведение сердечной мышцы. В живом организме вырабатывается целая система ферментов — белков, осуществляющих последовательные химические и электрохимические реакции с переносом протонов и электронов. Ферменты образуют комплексные образования, крепящиеся на стенках биомембран. На биомембранах происходит электросинтез богатых энергией соединений, которые в случае возникшей потребности в энергии используются живым организмом. Причем многие мембранные ферменты являются молекулярными генераторами тока [27].

В последние годы исследование переноса электронов, протонов в электрохимических системах ДНК, белков, фермент-субстратов ES и биологических мембран с привитыми ферментами проводят методом *in situ* STM на уровне отдельных молекул для создания "карт" функционирования редокс-ферментов и ДНК [47, 49]. Планируется также получить изображение отдельной молекулы для биосенсоров, металлических имплантантов, биологических слоев, представляющих интерес для биоэлектро-



химии и наноэлектрохимии, однако эта задача пока полностью не решена. Наиболее обнадеживающие данные получены для синего медьсодержащего белка азурин (*Pseudomonas aeruginosa*) — единственного электрохимически функционального белка; разработаны наиболее приемлемые методики адсорбции и иммобилизации белков в электродных системах, изучены их электронные функции в водных буферных растворах [47, 49].

Заслуживают внимания результаты исследования белка дрожжей цитохром с *Saccharomyces cerevisiae* [47—50]. В трехмерной структуре этого белка выделены гемм- и тиольная группы. По данным авторов работы [50], тиольная группа удобна для мягкого присоединения к поверхности Au (III), однако, как показал эксперимент, связь Au—S ослаблена частичным экранированием другими поверхностными остатками, что приводит к слабому заполнению поверхности подложки Au (III)-наноэлектрода, значительно меньшему, чем наблюдается в случае азурина.

В дальнейшем развитие биоэлектрохимии предполагает решение четырех проблем [47]: сочетание метода *in situ* STM с количественной вольтамперометрией и спектроскопией; развитие профессиональных навыков получения изображений с умением управлять свойствами организованных ансамблей одно- и двухнитиевых фрагментов ДНК на поверхности металлов; использование в методе *in situ* STM нового способа контроля проводимости единичных молекул ДНК; исследование процесса гибридизации ДНК с помощью метода *in situ* STM на уровне одной молекулы. Во многих таких исследованиях перспективно использование электрохимических методов, например, для количественного анализа ДНК с чувствительностью определения  $5 \cdot 10^{-13}$ — $10^{-14}$  моль/л [51].

Мы полагаем, что значительный интерес представляет изучение механизмов переноса протонов и образования радикалов, выяснение роли радикалов в деструкции белков, а также определение времени жизни радикалов *in vivo* и в контакте с ДНК. Особый интерес представляют величины электрохимических потенциалов радикалов, энергетика реакций радикалов с простыми и сложными белками и ДНК, а также исследование механизмов передачи электрических сигналов в системах мозг—орган движения; глаз—мозг—энерговыведение; глаз—

мозг—накопление информации; механизмы считывания и стирания информации *in vivo*.

## 2. Технические и прикладные проблемы электрохимии

**Электрохимическая металлургия и материаловедение.** Проблемы электрохимической металлургии и материаловедения по праву являются глобальными, поскольку подавляющее большинство используемых промышленностью металлов и сплавов производят электролизом, при чем половину из них (Al, Mg, Li, Na и т.д.) получают в расплавленных электролитах, остальные — (Zn, Cu, Ni, ...) — в водных. По объему промышленного производства в мире алюминий занимает второе место (~21.2 млн. т) после железа (~752 млн. т), третье и четвертое делят никель, хром (~12.2 млн. т) и медь (~11.3 млн. т) и, наконец, пятое место занимает цинк (~7.44 млн. т).

**Электролиз с получением металлов, сплавов и интерметаллидов.** Для извлечения металлов методами гидроэлектрометаллургии или электролизом расплавленных солей используют концентраты, получаемые обогащением рудного сырья. Методами гидроэлектрометаллургии извлекают из водных растворов цинк, кадмий, никель, кобальт, марганец, медь, индий, галлий, таллий, висмут, свинец, сурьму, олово, рений и др. Алюминий, щелочные, щелочно-земельные и редкоземельные металлы, титан, цирконий, гафний, тантал, ниобий, молибден, вольфрам, как правило, получают или рафинируют электролизом в расплавленных солях. Общим для процессов электролиза металлов из водных растворов и расплавов солей является изучение кинетики разряда ионов металлов, определение катодных выходов металлов по току, установление закономерностей поведения примесей при электролизе и глубокая очистка от них [5, 8—10, 52—56]. Особое внимание уделяется исследованию парциальных реакций совместного разряда примесей, обладающих близкими электрохимическими свойствами с основным металлом, например, цинка и водорода, цинка и примесей железа, никеля, кобальта, германия, сурьмы, меди и др., никеля и меди, никеля и таллия, теллура, серебра и др., кобальта и водорода и др., марганца и серы, селена, теллура и др. [53—62]. Процесс разряда основного металла и сопутствующих примесей — многофакторный, поскольку, наряду с разрядом элек-

троположительных ионов основного металла, разряжаются как положительные сопутствующие примеси на предельном токе, так и отрицательные примеси из-за реакций деполяризации (ДПЛ), РПП и др. [5, 17, 59, 60]. Реакции ДПЛ обусловлены образованием твердых растворов или интерметаллических соединений (металлидов) с основным металлом, что значительно стимулирует переход примесей в катодные осадки [5, 17, 57, 61, 62]. Примером реакции ДПЛ является соосаждение электроотрицательного цинка с металлами группы железа (Fe, Co, Ni) [63]. Реакции же РПП, а также коррозионные процессы, в основе которых зачастую лежат реакции РПП, приводят к уменьшению катодных выходов металлов по току, особенно при электролизе расплавленных солей и, как следствие, к снижению качества металла и падению эффективности электролиза [5, 7]. С другой стороны, именно реакции ДПЛ позволяют, как показано в работах А.Л. Ротиняна, Б.П. Юрьева, Ю.М. Полукарова и др., получать электролизом сплавы и интерметаллиды электроположительных металлов с электроотрицательными, например Co—Zn, Cu—Zn, W—Co, W—Fe, W—Mo, W—V, Co—Zn, Mo—Fe—Ni, Zn—Mn, Sm—Co и др.

Хотелось бы привлечь внимание к следующей важной проблеме. Стратегическим путем развития, особенно прикладной и высокотемпературной электрохимии, конструкционного и отчасти функционального материаловедения, на наш взгляд, является получение электролизом непосредственно сплавов, лигатур и интерметаллидов металлов, различающихся температурами плавления и кипения, в первую очередь, легких, легкоплавких и тугоплавких металлов (Li, Na, Be, Mg, V, Al, Ti, Zr, Hf, Ta, которые получают из расплавленных сред). При этом следует отметить следующее. Во-первых, такие металлы, как Al, Sc, Ti, Li, Be, Mg, V и др., а главное, их сплавы, справедливо рассматриваются как конструкционные материалы современности и, особенно, будущего из-за их большого кларка в природе, прочностных характеристик при легком весе, а следовательно, меньших энергетических затрат на передвижение транспортных устройств или других объектов на их основе.

Во-вторых, благодаря образованию на многих из них плотных пассивационных пленок (принцип Пиллинга—Бедворса), эти металлы и их сплавы (Al—Li—Mg, Al—Mg—Sc (0.25 %),

Al—Mg—Mn (0.5 %), Al—Mg—Si (0.5 %) и др.) существенно атмосферно-коррозионно-устойчивы (по сравнению с железом и его сплавами), что решает или облегчает решение коррозионной проблемы.

В-третьих, именно легкие металлы и их сплавы (Li, Na, Al—Mg, Al—Li и др.) рассматриваются в качестве наиболее перспективных электродных материалов мощных аккумуляторов нового поколения.

В-четвертых, одновременное электролитическое получение сплавов может существенно снизить энергетические расходы (и потери металлов из-за окисления) за счет исключения первоначальной стадии бесполезной потери тепла при застывании высокотемпературных расплавов (Al, Mg и др.) до твердых слитков, а затем и следующей стадии — затраты тепла при нагреве заданной шихты для необходимого сплавообразования.

Для решения задачи совместного электролитического получения сплавов, лигатур, интерметаллидов заданного состава необходимо реализовать соответствующие системы электрод—электролит, достигаемые при детальном изучении кинетики совместного разряда и ионизации металлов из соответствующих координационных соединений  $Me_i^{z+}—Me_j^{y+}$ , сближающих их потенциалы выделения из-за комплексообразования в равновесных, квазиравновесных и кинетических режимах при заданной плотности тока.

Хотя изложенное выше относилось к получению электролизом сплавов легких металлов (необходимых в конструкционном материаловедении), сама эта электрохимическая концепция имеет давнюю историю и в принципе распространяема на выделение из электролитов строго определенного состава сплавов и интерметаллидов заданного состава, важных и в "функциональном материаловедении". Работ такого направления становится все больше, и лишь для иллюстрации этого можно привести некоторые из публикаций, посвященных получению в расплавах сплавов: Al—La, Al—Sr, Al—Cu (Electrochem. Acta. -2002. -**47**, № 17; Mater. Lett. -2003. -**57**, № 7; J. Electrochem. Soc. -2002. -**149**, № 5); Ti—Co—Cu, Cr—Ni—Cu, W—Cu—Co (Surf. Coat. Tech. -2002. -**50**, № 2–3); Dy—Fe, Sm—Co, Yb—Ni (Electrochem. Acta. -2002. -**47**, № 21; -2003. -**48**, № 17; -2003. -**48**, № 11) и др.

Вернемся к эффективности отделения при-

месей при электролизе, которая характеризуется с помощью коэффициентов разделения [5, 8, 17, 18, 62]. Значение стандартного коэффициента разделения при совместном замедленном разряде компонентов  $M_1$  и  $M_2$  на гетерогенной поверхности пропорциональна разности потенциалов и перенапряжений электродных реакций:  $K_p = \exp\{\alpha F[(E^{\circ}_2 - E^{\circ}_1) - (\eta^{\circ}_2 - \eta^{\circ}_1)]/RT\}$ . Исследования показали, что если компоненты  $M_1$  и  $M_2$  при разряде их ионов не образуют твердых растворов, то постоянство  $K_p$  наблюдается в ограниченном интервале концентраций компонентов в растворе. Если компоненты при электролизе образуют идеальный раствор, то коэффициент разделения рассчитывают по уравнению  $K_p = \exp\{[zF(E^{\circ}_2 - E^{\circ}_1)]/RT\}$ . В этом случае  $K_p$  сохраняет постоянство в широком интервале концентраций компонентов  $M_1$  и  $M_2$ . Следует отметить, что при экспериментальной проверке поведения примесей было обнаружено, что разряд более электроотрицательных примесей подавляется ионами основного металла и более положительными примесями, разряжающимися на предельном токе [62]. В целом, количество соосаждаемых примесей пропорционально содержанию их в электролитах, коэффициентам их диффузии и обратно пропорционально толщине диффузионного слоя. Поэтому основными условиями при получении относительно чистых металлов электролизом являются: максимально возможная очистка электролитов от примесей; повышение плотности тока; снижение толщины диффузионного слоя; уменьшение коррозионных процессов. Для снижения скорости коррозии цинка и свинца используют неорганические (сульфат титана, 10—50 мг/л) и органические (метилвиолет, малахитовый зеленый и др.) ингибиторы [54]. Содержание основного металла, получаемого электроэкстракцией из водных растворов, составляет, % мас.: Zn Ц0 99.975; Ni Н0 ≤ 99.99 (Ni+Co); H4 ≤ 97.6.

При производстве цинка, кадмия, металлов группы железа и других в качестве нерастворимых анодов используют свинцовые, свинцово-серебряные (1 % мас. Ag), свинцово-серебряные, легированные таллием и кальцием [52—56]. Предложены коррозионно-устойчивые свинцовые аноды, легированные Ag и Ca [63] и Ag, Ti, Sn, Co, Mn, Sn, Si [64]. Свинец анодов является основным источником ионов свинца в электролите, концентрация которых может до-

стигать 2—5 мг/л [53, 63—65]. Свинцовые семи-компонентные аноды [64] практически электрохимически не растворимы и не корродируют в сернокислых цинковых растворах. Минимальное содержание свинца в катодных осадках цинка составляло  $(1—4) \cdot 10^{-4}$  % мас. при  $i_a = 5—10$  А/дм<sup>2</sup> [64].

Электроположительные и электроотрицательные примеси, попадающие в катодные осадки приведенных выше металлов, по реакции ДПЛ и механизму НДНП, являются, по нашему мнению, причиной коррозионных процессов. Коррозия в этом случае протекает с кислородной деполяризацией, о чем свидетельствуют низкие токи обмена водорода на цинке ( $10^{-11}$  А/см<sup>2</sup>), которые в  $10^6$  раз меньше, чем токи обмена цинка ( $10^{-5}$  А/см<sup>2</sup>) [52], а также высокое перенапряжение выделения водорода на цинке ( $\eta = 1.32 + 0.17lgi_k$ , В [66, 67]).

На практике напряжение на цинковой ванне ( $U_B$ ) составляет 3.45 В, из него 2.4 В приходится на анодный процесс выделения кислорода (67—69 % [67]) при расходе  $3000 \pm 100$  кВт·ч/т Zn. Такое же соотношение напряжений, затрачиваемых на полезный катодный процесс и "бесполезный" анодный, наблюдается при электролизе никеля, кобальта, алюминия, магния и др. Например, в случае алюминия  $U_B = 4.0—4.4$  В и расход электроэнергии составляет примерно  $16000 \pm 500$  кВт·ч/т Al. При этом на "бесполезные" анодные процессы (в том числе анодный эффект) расходуется  $10720 \pm 335$  кВт·ч/т Al, а на полезный катодный — только  $5280 \pm 165$  кВт·ч/т Al. Анодный процесс выделения балластного кислорода в криолит-глиноземном расплаве приводит к деградации анодов, выделению вредных примесей фтора и фторуглеродпроизводных в окружающую среду. Эти "бесполезные" затраты электроэнергии при анодных процессах можно устранять либо путем деполяризации *in situ* выделения кислорода водородом, при катодных процессах — деполяризацией *in situ* выделения водорода кислородом (при синтезе персульфатов, кислородных соединений галогенидов и пр.) [68] или деполяризацией кислорода окисью углерода [69], либо заменой электролитов на низкотемпературные хлоридные расплавы [70—72]. Поэтому, несмотря на сложность практического осуществления, представляют интерес и процессы деполяризации выделения хлора при электролизе хлоридных расплавов солей (алюминия, титана, бора, циркония, гафния, магния и др.). Исследо-

вания деполяризационных кислородно-водородно-диффузионных катодов в водных растворах при синтезе пероксида водорода были проведены еще в 50-х годах в КПИ и ИОНХ АН УССР [68]. В 70-х годах в ДХТИ (Днепропетровск) были исследованы "газовые аноды" для деполяризации на пористом электроде анодного кислорода (выделяющегося при электролизе алюминатных криолит-глиноземных расплавов) с помощью окиси углерода ( $2CO + O_2 = 2CO_2$ ) [69]. Двуокись углерода можно утилизировать для получения исходного СО ( $CO_2 + C = 2CO$ ), биомассы и продуктов питания в блоках фитотронов [73]. Термодинамический анализ реакций деполяризации выделения кислорода, хлора, брома на импрегнированных каталитически активными добавками анодах (или катодах при полезном анодном процессе) указывает на возможность их осуществления в больших масштабах. Фирма Prototech (США) планирует заменить свинцовые аноды, используемые в гидроэлектрометаллургии цинка, на кислородно-водородно-диффузионные пористые деполяризационные платиновые электроды.

При замене при производстве алюминия криолит-глиноземных электролитов на хлоридные температура электролиза понижается примерно на  $300^\circ\text{C}$ , сокращаются удельные энергозатраты и эффективность электролиза возрастает примерно на 30 % [70]. Анализируя результаты промышленных испытаний проекта компании ALCOA по электролизу хлоридных расплавов с применением биполярных электродов, можно сделать следующие выводы. Очевидно, в будущем, с использованием новых конструкторских решений и материалов при конструировании электролизеров, теоретические преимущества хлоридных расплавов, возможно, будут реализованы на практике.

В последние годы появились публикации о прямом электрохимическом восстановлении ряда оксидов металлов из расплавленных хлоридных электролитов, содержащих кальций [71, 72]. Сущность метода состоит в том, что из оксидов металлов, подлежащих восстановлению, изготавливают электроды, на которых электролизом выделяют кальций, восстанавливающий оксиды до металла. Возможность получения алюминия таким методом подтверждена в лабораторных условиях [72].

**Электрорафинирование.** Успехи в развитии многих отраслей современной науки, техники

и промышленности в значительной степени зависят от достижений в получении чистых и высококачественных металлов (ВЧМ) [5, 8—10]. Содержание примесей в металлах и металлоидах, применяемых в электронике, информационных системах, оптоэлектронике, инфракрасной технике и пр., в которых присутствуют чуть ли не все химические элементы Периодической системы Д.И. Менделеева, не должно превышать  $10^{-6}$ — $10^{-10}$  % мас. Причем требования к чистоте материалов непрерывно растут. Анализ тенденций роста требований к чистоте металлов и металлоидов показывает, что уже в ближайшие годы промышленностью должны выпускаться металлы и другие химические элементы с содержанием примесей  $10^{-10}$ — $10^{-14}$  % мас.

Такие высококачественные металлы не могут быть получены с помощью традиционных технологий. Поэтому разрабатываются новые нетрадиционные технологии получения высококачественных металлов и металлоидов: многостадийный электролиз с жидкими биполярными электродами, электролиз с твердыми электродами, реакционный электролиз, гидридные электрохимические технологии (ГЭХТ) глубокой очистки металлоидов [5, 8—10, 74—77], тонкослойный электролиз [11—15, 78—80].

При многостадийном электролизе в качестве жидких биполярных электродов — металлов-носителей — используют ртуть, галлий, сплав Вуда (Sn, Pb, Zn, Mn), а также амальгамы (Mn, Zn, Cd, Ga, In, Tl, Sn, Pb, Bi, Sb) и галламы (Zn, Mn ...) [5, 8—10, 74—77]. При высокотемпературных процессах рафинирования щелочных (Li, Na, K и др.), щелочно-земельных (Be, Mg, Ca и др.), редкоземельных металлов (Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd), а также Al, Fe, Co, Ni, Mn, Cr и других рекомендуется в качестве металла-носителя использовать олово [75]. Для рафинирования до высокой чистоты Ti, Zr, Nb, Hf, Th, U, Mo, V и других более приемлемыми металлами-носителями являются индий и алюминий [75]. Для электроотрицательных металлов в качестве растворителя и металла-носителя можно использовать галлий.

В гидроэлектрометаллургических процессах электролитами служат водные хлоридно-хлорнокислые растворы высокой чистоты [5, 8—10, 74—77]. Рафинирование металлов осуществляют в электролизерах с 3—4-мя биполярными электродами. При одностадийном электролизе эффективность очистки металла от

примесей низка [5, 8—10, 74]. Последнее обусловлено процессами ДПЛ, РПП и ДПП интермедиагов металлов-примесей, эффектом НДНП, а также, в некоторых случаях, присутствием слабо диссоциирующих металлидов, образованных атомами металла-носителя и металлов-примесей. В этом случае не удается удалить даже электроотрицательные примеси при их дробном растворении [5, 8, 62]. Избежать этих затруднений удается, если процесс рафинирования металлов (Mn, Zn, Cd, Ga, In, Tl, Sn, Pb, Bi и др.) вести в четырех- или пятисекционных электролизерах с тремя или четырьмя жидкими биполярными электродами. В четырехсекционном электролизере (при сумме примесей  $10^{-2}$  % и реальном коэффициенте разделения  $10^2$ ) должен быть получен металл чистоты 99.999999999 % (сумма примесей  $\leq 1 \cdot 10^{-10}$  %). В реальных случаях (Pb-0000, Bi-00000, Cd-00000, In-00000, Ga-00000, Tl-00000 и др.) содержание основного металла составляло 99.99999—99.999999 %, а сумма примесей по данным нейтронно-активационного анализа —  $\leq (2.3—3.0) \cdot 10^{-7}$  % [5, 75], так что потенциальные возможности многостадийного рафинирования пока еще полностью не реализованы.

В альтернативном методе глубокой очистки металлов реакционным электролизом с твердыми электродами для увеличения разделительной способности в состав матриц анодов черновых металлов вводят добавки химически активных депрессантов (S, Se, Te, Si и др.), взаимодействие которых с сопутствующими примесями переводит их в малорастворимые электрохимически неактивные соединения — сульфиды, селениды, теллуриды, силициды, не принимающие участия в электродном процессе, а накапливающиеся на поверхности анодов и пропускающие в раствор только ионы рафинируемого металла [5, 8, 75, 81, 82]. Содержание основного металла при рафинировании кадмия, индия, свинца, висмута и других составляет 99.999995—99.999998 %.

Теория и практика ГЭХТ глубокой очистки металлоидов рассмотрены в работах [5, 82]. Содержание основного компонента при очистке селена, теллура, мышьяка и других методами ГЭХТ составляет 99.999999—99.9999999 %.

Оригинальное техническое решение, позволяющее реализовать электролиз с жидкими электродами в расплавленных электролитах при относительно небольших межэлектродных расстояниях (порядка нескольких сантимет-

ров), а следовательно, и при невысоких удельных энергозатратах, было предложено еще в середине прошлого века представителями Киевской школы электрохимиков [83].

В основе тонкослойного электролиза [11, 13, 14] лежат принципы разделения жидких масс анодов и катодов в электролизерах с помощью тонкослойных матричных электролитов. В качестве матриц используют любые пористые материалы со сквозными порами малых диаметров, не допускающими проток и смешивание жидких анодных и катодных металлов. Авторы работ [11, 13, 14, 78—80] при тонкослойном электролизе использовали термостойкие тонкие тканые материалы, что обеспечивало межэлектродные расстояния порядка 0.5—1.0 мм. Тонкослойный электролиз позволяет существенно сократить не только энергозатраты, но и расход электролита, а также значительно уменьшить перенос примесей на катод. Разработанный метод освоен в промышленных масштабах для рафинирования индия на Челябинском электролитном цинковом заводе [80].

Расширение области практического применения данного метода в настоящее время ограничено составом пористых термостойких материалов (на основе кремнезема, базальта, оксидов алюминия или кремния), проявляющих кислотные свойства. При высоких температурах большинство металлов окисляется кислородом воздуха, образуя при этом оксиды основного характера, которые могут разрушать материал диафрагмы. Например, магний и свинец довольно активно взаимодействуют с кремнеземными огнеупорами. Более устойчивыми по отношению к ним являются материалы, изготовленные на основе оксида алюминия. Поэтому подбор пористого материала нужно осуществлять, исходя из свойств металла, подлежащего электролизу.

**Гальванотехника и металлообработка.** Теория и, особенно, практика гальванических производств интенсивно развивались в течение всего XX века, но до сих пор в них больше искусства, чем науки. Поскольку гальванические цеха на приборостроительных и машиностроительных предприятиях являются, как правило, масштабно-серийными производствами, их технологические операции должны быть максимально автоматизированы. Однако лишь некоторых успехов в автоматизации гальванических технологий достигли предприятия автомобиле-

строения [84]. В связи с успехами в робототехнике, вычислительной технике, развитии искусственного интеллекта представляется возможным создание безлюдных автоматизированных гальванических производств с замкнутым, во избежание загрязнения окружающей среды, циклом технологических растворов.

Значительных успехов электрохимия достигла в высокоскоростной обработке поверхности металлов, в высокоскоростном электрохимическом формообразовании, модифицировании поверхностных слоев конструкционных материалов [85, 86] и пр. Известно, что введение в состав конструкционных материалов (сталей) небольших количеств добавок легирующих компонентов (W, Mo, Pt, Pd, N, B, S, Si и т.д.) коренным образом изменяет их трибофизические свойства (твердость, износостойкость, коррозионную устойчивость и т.д.). Эти свойства обусловлены, главным образом, поверхностными, а не внутренними слоями конструкционных материалов, поэтому в целях снижения производственных расходов целесообразно направленно изменять состав поверхностных слоев конструкционных материалов, а не их объем в целом. Приемы и методы, например, высокотемпературной электрохимии позволяют коренным образом изменять состав поверхностных слоев конструкционных материалов (алитирование, борирование, азотирование, сульфидирование и т.д.), поэтому есть основания полагать, что уже в ближайшем будущем будут созданы новые технологии, обеспечивающие производство материалов с заданными трибофизическими свойствами. Исследования в данной области, безусловно, являются приоритетными для электрохимиков.

Оригинальный метод азотирования металлических поверхностей предложен в работе [87]. Сущность предлагаемой разработки состоит в анодном окислении на обрабатываемой поверхности нитридных ионов ( $N^{3-}$ ) в расплавленной смеси хлоридов щелочных металлов, например, KCl—LiCl. Выделяющаяся в процессе анодной реакции окисления  $N^{3-} \rightarrow N + 3e^-$  часть атомарного азота успевает до процесса молификации ( $2N \rightarrow N_2$ ) прореагировать при высоких температурах с поверхностью большинства металлов и проникнуть во внутренние слои. Отличительной особенностью предлагаемого метода является то, что толщину и структурные характеристики модифицированного слоя можно контролировать, задавая условия окисления

(потенциал, температуру, продолжительность электролиза, состав электролита и т.д.). Так, например, толщина азотированного слоя на нержавеющей стали в режиме потенциостатического электролиза в течение 10 ч при 450 °С и содержании  $Li_3N = 1.0\%$  мол. достигает 50 мкм. Для восполнения нитридных ионов в расплаве авторами предложено восстанавливать азот на газовом катоде [87]:  $N_2 + 6e^- \rightarrow 2N^{3-}$ . Возможность азотирования поверхностных слоев предложенным методом была проверена на изделиях из углерода и следующих металлов и сплавов: Ti, Zr, Fe, Al, Co, Ga, Sm—Fe, нержавеющая сталь. Показана возможность внедрения в поверхностные слои металлов и сплавов атомов никеля, железа, кобальта, палладия и некоторых редкоземельных металлов, подобно внедрению лития и щелочных металлов в никель и другие металлы [88]. Отмечено, что в подавляющем большинстве случаев в поверхностных слоях формируются фазы интерметаллических соединений. Толщина поверхностного слоя контролируется условиями электролиза и достигает нескольких десятков мкм. Поскольку рассматривать наблюдаемое явление с позиций только диффузии в твердом теле довольно сложно, обнаруженный эффект назван "электрохимической имплантацией" и объяснен тем, что при электролизе образуются микроскопические трещины по границам зерен основной фазы материала катода, которые и обеспечивают пути относительно быстрого проникновения выделяющегося металла в поверхностные слои. Всестороннее исследование обнаруженного эффекта, выявление механизма имплантации металлов в поверхностные слои, а также закономерности образования модифицированных поверхностных слоев, несомненно, представляет не только научный, но и прикладной интерес.

**Электрохимический синтез.** Обсуждая проблемы электрохимии, нельзя обойти вниманием, несомненно, один из самых крупных ее разделов — электрохимический синтез неорганических и органических соединений. И дело не в том, что именно благодаря электрохимическому синтезу достигнут существенный прогресс в освоении промышленного выпуска наиболее потребляемых в мире неорганических реагентов — хлора и каустической соды, кислородных соединений хлора, фтора и его соединений, перманганатов, перекиси водорода и др. Так же обстоит дело и с синтезом органических сое-

динений методами электрохимии, достигшей необычайных успехов в получении различных классов соединений: при катодном восстановлении углеводов, органических галогенидов, нитросоединений, карбоновых кислот и их производных (реакции Кольбе); при анодном окислении кислородсодержащих соединений (бензиловых, алифатических, вторичных спиртов и др.), серусодержащих соединений (ди-, тритиокарбаматы, тиокислоты, сульфиды, дисульфиды и др.), при синтезе катион-радикалов, анионных и катионных промежуточных частиц, металлоорганических и гетероциклических соединений, электросинтезе нитрила адипиновой кислоты для производства полиамидных волокон, электрохимической полимеризации с получением полимеров с заданными свойствами и др. [89, 90]. Привлекательность электрохимического синтеза состоит в том, что он позволяет создать такие условия в реакционной среде (окислительно-восстановительный потенциал, скорость электродного процесса, напряженность электрического поля), которые нельзя обеспечить приемами и методами обычного препаративного синтеза, и реализовать возможность получения многих уникальных соединений, например, электросинтез интерметаллических соединений тугоплавких и легкоплавких металлов (см. выше), углеродных нанотрубок [91] и металлизированных фуллеренов [92]. Склонность многих органических соединений к электрохимической полимеризации можно использовать для непосредственного нанесения защитных полимерных покрытий на металлические поверхности. В многообразии потенциальных возможностей электрохимического синтеза нельзя не отметить еще одну, имеющую, пожалуй, наибольшую привлекательность, — это возможность "мягкого" решения проблемы связанного азота. Недавно опубликовано сообщение [93] о том, что, используя катод из пористого никеля, можно в расплавленной смеси хлоридов лития и калия восстановить азот до нитрид-ионов ( $N^{3-}$ ). Далее, нитрид-ионы взаимодействуют с  $H^+$  — продуктом окисления  $H_2$  на электроде, изготовленном из пористого материала, проникая для водорода, с образованием аммиака:  $3/2H_2 + N^{3-} \rightarrow NH_3 + 3e^-$ . Выход аммиака по току при напряжении 0.3 В составляет 72 %. Представляется, что это неплохой результат для всестороннего исследования процесса и испытания в опытно-промышленных условиях.

### 3. Электрохимическая энергетика

**Молекулярная электрохимия.** Эффективное осуществление тех или иных электрохимических процессов зависит от физико-химических свойств среды-электролита, с участием которого осуществляются электродные реакции в системе катод | электролит | анод. Электролит должен обладать рядом необходимых свойств по отношению к катоду и аноду: значительной растворимостью соединений (солей кислот, оснований, комплексов основного металла в растворах), склонностью к диссоциации на катионы и анионы в воде или неводных растворителях, электропроводностью ( $20\text{—}80\text{ Ом}\cdot\text{см}^{-1}$ ), термической устойчивостью, нетоксичностью, низкой упругостью паров, химической и электрохимической коррозионной стойкостью основного металла и конструкционных материалов в электролите и пр. Подбор электролитов оптимального состава для электрометаллургических процессов электроэкстракции металлов (цинка, кадмия, никеля, кобальта, марганца и др.) и получения покрытий с заданными свойствами в гальванотехнике (никель, хром, серебро, сплавы — латунь, бронза и др.) осуществляется на основе результатов исследования кинетики катодных и анодных реакций основного металла и сопутствующих примесей, выходов по току в том или ином растворе. Особенно жесткие требования предъявляются к электролитам, используемым в ХИТ, на основе щелочных металлов, в частности лития. Высокая коррозионная способность лития в водных растворах привела к разработке неводных растворов на основе апротонных растворителей ( $\gamma$ -бутиролактон, 1,2-диметоксиэтан, пропиленкарбонат, этиленкарбонат, тетрагидрофуран), а также неорганических соединений ( $Li_2CO_3$ ,  $LiClO_4$ ,  $NBF_4$ ,  $SO_2$ ,  $SOCl_2$ ,  $SO_2Cl_2$ ) [94—96]. Существенным недостатком неводных растворов является то, что их электропроводность значительно ниже ( $10^{-6}\text{—}10^{-2}\text{ Ом}\cdot\text{см}^{-1}$ ), чем водных растворов. Показано, что электропроводность литийсодержащих неводных растворов при увеличении числа атомов фтора в молекулах лигандов комплексов лития возрастает примерно на три порядка (с  $10^{-7}$  до  $6.6\cdot 10^{-3}\text{ Ом}\cdot\text{см}^{-1}$ ). Примерно такую же электропроводность имеют и твердые полимерные электролиты на основе поли(винилкарбоната) или поли(2-оксо-1,3-диоксолан-4,5-диилоксалата) с заполимеризованными солями лития ( $LiCF_3SO_3$ ) или же с солями

других щелочных металлов. В случае литий-содержащих твердых полимерных электролитов с комплексами повышение температуры с 20 до 97 °С приводит к увеличению электропроводности на два порядка — с  $10^{-5}$  до  $2 \cdot 10^{-3}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>. Удельная электропроводность полимерных электролитов на основе полианионных литиевых комплексов при тех же температурах увеличивается до  $3 \cdot 10^{-2}$ — $2 \cdot 10^{-1}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>, то есть на 3–4 порядка [97].

Значительной ионной проводимостью обладают бинарные и тернарные оксидные соединения, получившие название "твердые электролиты". Например, монокристаллы твердого раствора  $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1}$ ;  $(\text{ZrO}_2)_{0.85}(\text{CaO})_{0.15}$  [98], кислороддефицитные перовскиты типа  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$  и оксидные соединения со структурой пирохлора  $\text{La}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$  (где Ln — Lu, Yb, Tm;  $x = 0$ —0.4) [99] обладают ионной проводимостью по ионам кислорода  $\text{O}^{2-}$ . Твердые растворы в фосфатных системах  $\text{K}_{3-2x}\text{M}_x\text{PO}_4$  (M = Ca, Sr, Ba) проявляют катионную проводимость, а твердые электролиты на основе нитридов  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{Li}_3\text{AlN}_2$ ,  $\text{Li}_5\text{SiN}_3$ ,  $\text{Li}_6\text{MoN}_4$ ,  $\text{Li}_6\text{WN}_4$  ( $\sigma = 3 \cdot 10^{-5}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>, 350 °С —  $20 \cdot 10^{-5}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>, 300 °С соответственно) и твердых растворов нитридов в системах  $\text{Li}_6\text{MoN}_4$ — $\text{Li}_7\text{NbN}_4$  и  $\text{Li}_6\text{WN}_4$  ( $\sigma = 0.8 \cdot 10^{-4}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>, 300 °С) и  $\text{Li}_7\text{NbN}_4$  ( $\sigma = 2.1 \cdot 10^{-4}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>, 300 °С) — проводимость по ионам водорода и лития. Ионная проводимость многих кристаллических твердых веществ и соединений обусловлена наличием ионных дефектов, вакансий в кристаллических решетках и часто их разупорядоченностью.

Твердые оксидные электролиты широко применяются в металлургии в качестве датчиков для контроля технологических процессов, при раскислении железа, электрохимическом анализе содержания алюминия, азота и других примесей в сталях и легированных сплавах [100].

К разновидности твердых электролитов относятся ионообменные мембраны (ИМ), которые называют твердотельными электролитами [101]. Гомогенные ИМ изготавливают в виде листов, пленок поликонденсацией или полимеризацией химических соединений, содержащих функциональные ионогенные группы — катиониты и аниониты. Армированные гетерогенные мембраны получают нанесением на инертную капроновую, лавсановую или пропиленовую сетку или ткань тонкодисперсного порошка ионита. Набухание гомогенных ИМ

составляет 13–15 %, а гетерогенных VRD — 7–8 %, МКЛ, МАЛ — 3–4 %. Удельное сопротивление ИМ в 1.0 М NaCl —  $150$ – $180$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>. Обычно электропроводность ИМ на один-два порядка ниже, чем водных растворов электролитов. Для снижения омических потерь в различных устройствах (ХИТ, ТЭ, опреснительные установки, электролизеры и пр.) ИМ изготавливают очень тонкими. С увеличением температуры омические потери также уменьшаются. Устойчивы при средних температурах фторированные полиэтиленовые иониты с функциональными группами  $-\text{SO}_3\text{H}$ , обладающие катионной проводимостью. Основными проблемными вопросами ИМ является их коррозионная активность по отношению к металлам, деградация с течением времени и при набухании и, как следствие, недолговечность.

Насыщенные электролитами или расплавленными солями пористые диафрагмы (асбест, мипор, поровинил, пористый  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ , стекловолно и др.) — матричные электролиты — имеют высокую электропроводность. Например, у  $\text{Li}|\text{Al}_2\text{O}_3$  при повышении температуры с 10 до 250 °С она возрастает с  $5 \cdot 10^{-6}$  до  $1 \cdot 10^{-2}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>.

Рассмотренные электролиты используются в качестве ионных проводников, сепараторов, но, главным образом, в химических источниках тока, аккумуляторах и топливных элементах. Однако, как отмечено в работе [97], до сих пор не известна природа носителей заряда и механизм его переноса во многих электролитах. Традиционные представления об эстафетном и ион-миграционном механизмах оказываются неприменимыми во многих случаях. Важнейшей прикладной задачей в электролитах является разработка полимеров и апротонных органических растворителей с высокой электропроводностью.

**Химические источники тока и аккумуляторы тока.** Химический источник тока (ХИТ) представляет собой гальванический элемент, в котором энергия химических реагентов (энергия Гиббса) преобразуется в электрическую энергию [94–96]. Различают ХИТ одноразового действия — первичные и многократного действия — вторичные ХИТ, или аккумуляторы тока (АК). В качестве активных химических реагентов отрицательного электрода (анода) используют Li, Mg, Al, Zn, Fe, Pb и др., а в качестве реагентов положительного электрода (катода) — оксиды Mn, Ag, Ni, Pb, хлориды Ag,



Cu, халькогениды ряда металлов и др. Во многих типах ХИТ жидкий электролит содержится по технологическим причинам в материале сепаратора или сорбента. Важнейшими характеристиками ХИТ и АК являются: ЭДС и напряжение при разряде; внутреннее сопротивление, теоретическая энергетическая емкость и реальная разрядная емкость, интервал рабочих температур, сохранность (малый саморазряд) [94—96, 101—105]. Для АК важны также: число зарядно-разрядных циклов, КПД по энергии — отношение энергии, получаемой при разряде к затрачиваемой при заряде, и конструктивные особенности (прочность и долговечность корпуса, электродов, сохранность электролита, термическая стойкость) [106, 107]. В связи с экологическими проблемами интенсивно используемые в 60—90-х годах XX века ХИТ и АК Zn|HgO, Cd|HgO постепенно выводятся из употребления и заменяются на Na|β-AlO<sub>2</sub>|Na<sub>2</sub>S, Zn|MnO<sub>2</sub>, Li|MnO<sub>2</sub>.

В специфических областях, например, в оборонной технике используют силовые резервные батареи: Mg|морская вода|AgCl, Li|морская вода|AgO, Zn|AgO (или AgCl), Na|β-AlO<sub>2</sub>|Na<sub>2</sub>S, батареи с магниевым анодом (магний или его сплавы) и катодными реагентами на основе хлоридов меди, свинца или серебра [94—96, 101—107]. В автомобилестроении находят применение Pb|H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>|PbO<sub>2</sub>, Cd|KOH|NiOOH, Na|β-AlO<sub>2</sub>|Na<sub>2</sub>S и другие АК. Объемы продаж первичных ХИТ и АК на мировом рынке примерно удваиваются каждые 10 лет и в 2003 году составили 60 млрд. ед. в год. При этом на долю ХИТ приходится 54 млрд., АК — 6 млрд.

Электрохимические анодные материалы имеют следующие удельные емкостные электрические характеристики, соответственно равные (А·ч/г): Н 26.59; С 8.93; В 7.43; Li 3.86; Al 2.98; Mg 2.2; Fe 0.96—1.44; Na 1.17; Со 0.910; Cd 0.48; Pb 0.26, а катодные реагенты: AgO 0.433; MnO<sub>2</sub> 0.308; CuCl 0.270; AgCl 0.248; PbO<sub>2</sub> 0.224 [94, 96, 103—108]. Оксиды и сульфиды таких многовалентных металлов, как V 2.63; Mo 1.67 и Zr 1.18, могут быть использованы в качестве активаторов электрокаталитических реакций катодных материалов ХИТ, а In (высокоочищенный 1.43) — для ингибирования коррозии цинка (анодного материала) в щелочных электролитах. В отношении удельных электрических характеристик наиболее эффективными токообразующими системами ХИТ являются: Li|AgO; Li|MnO<sub>2</sub>; Li|CuCl; Al|AgO; Al|MnO<sub>2</sub>;

Al|CuCl; Mg|AgO; Mg|MnO<sub>2</sub>; Mg|CuCl, МН|NiOOH. С экономической точки зрения наибольшее распространение получили ХИТ на основе систем МН|NiOOH, Zn|MnO<sub>2</sub>, Li|MnO<sub>2</sub>. ХИТ на основе LiH (7.8 % H<sub>2</sub>), CaH<sub>2</sub> (5.2 %), NaBH<sub>4</sub> (10.9 %) имеют теоретические удельные энергии, соответственно равные 2540, 1700 и 3590 кВт·ч/кг [96]. С точки зрения электрохимической отдачи энергии в будущем получат развитие ХИТ на основе Al|MnO<sub>2</sub> и Al|CuCl, а также Fe(Zn,Mg,Al)|Кт-воздух (табл. 1).

Эти ХИТ весьма наукоемки и поэтому недостаточно исследованы. Энергетические удельные характеристики АК на основе Pb|PbO<sub>2</sub>, Cd|NiOOH, МН|NiOOH, Li|MnO<sub>2</sub>, Zn|MnO<sub>2</sub>, Zn|AgO, Na|Na<sub>2</sub>S<sub>3</sub> соответственно равны 47.0, 53.4, 100, 100.3, 145.1, 148.6 и 190—239 Вт·ч/кг [94, 95, 103—107], некоторые из них активно применяются (например, Cd|NiOOH, 42 %). В табл. 1 приведены наиболее эффективные АК, которые в будущем найдут более широкое применение. Наряду с литий-ионными АК широкое распространение получают АК с интеркалированными литием катодами (CF)<sub>n</sub>, комбинируемыми с другими анодами. Такие АК энергоемки и найдут применение в автотранспорте. Для ХИТ M<sub>i</sub>|Кт-воздух (кислород воздуха) созданы катализаторы для воздушного электрода (La<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.4</sub>CO<sub>3</sub>, (ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.92</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.04</sub>(Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.06</sub> и др.) [108—109] и разрабатываются более перспективные [110—112]. Из данных табл. 1 следует, что многие АК являются высокоэффективными, однако они еще мало изучены и поэтому не достигли близкой к теоретической отдачи энергии. Примером таких АК являются Li|LiNiO<sub>2</sub>, Li|LiCoO<sub>2</sub>, LiC<sub>6</sub>|LiCoO<sub>2</sub>, Li|FeS<sub>2</sub>, Na|Na<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, LiAl|PAN (полианилин), Fe(Zn,Al)|воздух и др. Значительный интерес представляют никель-водородные и металл-гидридные АК, например, H<sub>2</sub>|NiOOH, МН|NiOOH, МН|CoOOH, МН|AgO, МН|PbO<sub>2</sub>, которые обратимо разряжаются, заряжаются, а отдельные образцы выдерживают до 6000 циклов. Для АК используют три типа металлгидридов (МГ): AB<sub>5</sub> (LaNi<sub>5</sub>; LaNi<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Co<sub>9</sub>; La<sub>0.5</sub>Ni<sub>2</sub>Ce<sub>0.2</sub>Co<sub>3</sub>), AB<sub>2</sub> (ZrNi<sub>2</sub>; Zr—Ti—V—Cr—Ni), AB|AB<sub>2</sub> (TiNi|TiNi<sub>2</sub>) [94, 96, 103—108]. Удельная плотность энергии таких АК зависит от содержания водорода в МГ и составляет 300—500 Вт·ч/кг.

Для электрохимических реакций в ХИТ и АК определяющее влияние на токоотдачу имеют объемная микрооднородность катодных масс, сопротивление сепараторов (мембран,

Т а б л и ц а 1

## Основные характеристики некоторых ХИТ и АК

ХИТ и АК	Среднее напряжение, В		Удельная энергия, Вт·ч/кг		Емкость экспериментальная, мА·ч/кг	Число циклов	
	теоретическое	экспериментальное	теоретическая	экспериментальная		экспериментальное	ожидаемое
Li (CF) <sub>n</sub>	3.1	3.0	2189	250	706	—	—
Mn NiOOH	1.35	1.2	240	75	178	>400	>1000
Li LiNiO <sub>2</sub>	3.6	3.2	450	155	450	100	800
Li LiCoO <sub>2</sub>	3.8	3.2	500	95	500	200	400
Li <sub>x</sub> C <sub>6</sub>  LiCoO <sub>2</sub>	4.1	4.1	410	150	100	400	800
Li MnO <sub>2</sub>	3.5	3.0	1001	120	286	200	3000
Li(Al) FeS	1.33	1.3	459	130	345	>1800	3000
Li(Al) FeS <sub>2</sub>	1.73	1.7	493	180	285	2100	3000
Na Na <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	2.5	2.1 (623 К)	377	170–239	792	1138	3000
Zn MnO <sub>2</sub>	1.5	1.5	358	145	225	300	500
Fe Кт-воздух	1.3	1.0	960	100	65	—	—
Zn Кт-воздух	1.25	1.25	825	415	350	—	—
Al Кт-воздух	2.73	1.4	2980	150–200	200–250	—	—

токопроводящих пленок) и коррозионная стойкость материалов. При использовании углеродных нанотрубок (УНТ) в литиевых АК обратимая энергетическая емкость при циклировании составляет 460—780 мА·ч/г и зависит от удельной поверхности УНТ, которая при окислительной обработке может достигать 170 Ф/г [113]. Поэтому важнейшей проблемой при создании новых поколений ХИТ и АК является разработка технологий получения наноразмерных материалов, обладающих высокой электроактивностью и коррозионной стойкостью. Проблемны и технологии синтеза PbO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, LiNiO<sub>2</sub>, LiCoO<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>, а также методы их допирования каталитически активными компонентами для увеличения скорости и обратимости электродных реакций [114, 115]. Не развиты нанотехнологии получения металлгидридов заданного состава, многие из них еще недостаточно отработаны, что обуславливает высокую стоимость катодных материалов на их основе.

**Топливные элементы.** Топливные элементы (ТЭ) представляют собой устройства для прямого преобразования химической энергии топлива в электрическую [116—121]. Их интенсивное исследование началось во второй половине XX века в связи с освоением космоса, созданием оборонной техники и пр. ТЭ относятся к кате-

гории наукоемких производств, состоящих из целого ряда различных приборов и устройств, и классифицируются: по рабочей температуре — как низкотемпературные (–60—100 °С), среднетемпературные (100—550 °С), высокотемпературные (выше 550 °С); по химическим свойствам электролита — кислотные и щелочные; по физическим свойствам электролита — ТЭ с жидким, твердым электролитом; по физическому состоянию топлив — ТЭ с газообразными, жидкими и твердыми топливами; по природе топлива — прямыми (H<sub>2</sub>, метанол и др.) и непрямого действия (конверсия NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>). В качестве реагента отрицательного электрода используют топливо — водород, гидразин, синтез-газ (CO+H<sub>2</sub>), метан, метанол, аммиак, альдегиды и др., а как реагент положительного электрода применяют окислители — кислород, перекись водорода, хлор, гипохлорит, бром и др. Водород и кислород обладают наибольшей энергоемкостью на единицу массы. Поэтому для обеспечения космического аппарата энергией, а экипажа — водой используют водородно-кислородные ТЭ (ВКТЭ). Единичный ВКТЭ состоит из трех камер, в которые помещают тонкослойные конструкционные составляющие — пористый катод, ионный проводник и пористый анод, насыщенные электролитом, напри-

мер, едким натром. Электроды в первых ВКТЭ были покрыты тонкодисперсной (скорее всего, наноструктурированной) платиной. На электродах ВКТЭ протекает ЭХ реакция "холодного горения"  $H_2$  и  $O_2$  с образованием воды ( $H_2 + 1/2O_2 = H_2O$ ), выделением тепла и электроэнергии, которая поступает потребителю. КПД ВКТЭ составляет 60—75 % и зависит от нагрузки. Некоторые характеристики ВКТЭ приведены в табл. 2. Видно, что энергетические характеристики ТЭ, даже на основе такой простой системы, как  $H_2|электролит|O_2$ , зависят от природы электролита и используемого катализатора, температуры, изменяясь в десятки раз. Поэтому для проектируемого ТЭ детально исследуются электрохимические свойства как катодных, так и анодных реакций системы топливо—катод-катализатор|электролит|анод-катализатор—окислитель с целью выбора оптимальных электролитов, катализаторов и условий функционирования ТЭ на основе исследуемых ингредиентов.

Анализ результатов, полученных при исследовании электровосстановления  $O_2$  и окисления  $H_2$  в ВКТЭ с применением тугоплавких металлоподобных соединений *d*-, *f*-металлов с неметаллами (карбиды, бориды, нитриды), показал, что, например, карбид вольфрама (WC) имеет преимущества перед платиной (табл. 2). Электрокатализаторы WC-катоды проявляют высокую селективность при выделении  $H_2$  и его окислении в ТЭ даже в присутствии диоксида серы ( $\leq 0.01 M SO_2$ ), обладают высокой

коррозионной стойкостью и могут использоваться в ТЭ с кислым электролитом, в которых они превосходят платину. ЭК на основе TiC, ZrC, TaC обладают по сравнению с их металлами более высокой активностью в реакциях выделения и окисления  $H_2$  в растворах серной и фосфорной кислот. Причем ТЭ с фосфорной кислотой обладают электрической емкостью от 100 кВт до 1 МВт (табл. 2), имеют умеренную стоимость и являются более распространенными по сравнению с другими.

Для снижения перенапряжения окисления  $H_2$  и восстановления  $O_2$  на поверхность электродов ТЭ наносят КТР на основе следующих металлов и их соединений: Pt, Pd, Rh, Ru, Ni, Mo, BNi, NiS, MoS<sub>2</sub> и др. Особенно активно используются в ТЭ для электромобилей и космической техники платина, палладий, родий. Фирма Westinghouse Electric Corp. (США) планировала до 2005 года расходовать на производство топливных элементов с платиновыми катализаторами и фосфорнокислыми электролитами 26.5 т платины.

Электрохимические генераторы (батареи) ТЭ с расплавленными карбонатами (РКТЭ) емкостью 1—2 МВт электроэнергии выпускаются в промышленных масштабах в Японии и США. Разработаны ТЭ с твердыми оксидными электролитами (ТОЭТЭ) с рабочей температурой 850 °С, критической температурой 1000 °С и емкостью от 5 кВт до 5 МВт с КПД 75 %. Кооперируясь, фирмы США, Японии, Германии и Канады, Нидерландов (Westinghouse

Т а б л и ц а 2

Напряжение, концентрация электролита, температура, давление газов, состав анода и катода, сила рабочего тока, удельная энергия, ресурс работы  $H_2|электролит|O_2$  ТЭ

Топливный элемент	Среднее напряжение, В	Концентрация элемента, % мас.	$T$ , °С	$P$ , МПа	Анод	Катод	$I_p$ , кА/м <sup>2</sup>	Удельная энергия, кВт·ч/м <sup>3</sup>	Ресурс, ч
$H_2 KOH O_2$	0.85	30–50	65	0.02–0.06	Ni(Pt)C <sup>1</sup>	Ni(C) <sup>2</sup>	1.0	270	8000
$H_2 KOH O_2$	0.90	25–35	90	0.20	Ni(Pt–Pd) <sup>3</sup>	Ni(C) <sup>4</sup>	2.5	500	5000
$H_2 H_2SO_4 O_2$	0.50	36	70–90	0.02	C+WC	Ni(Pt–Au) <sup>5</sup>	1.0	1000	1000
$H_2 H_3PO_4 O_2$ <sup>5</sup>	0.72	98	180–200	0.34	C+Pt <sup>6</sup>	Ni(Pt–Au) <sup>7</sup>	2.7	2000 <sup>8</sup>	5000

<sup>1</sup> Ni гидрофильный, поверхность платинирована (10 г/м<sup>2</sup> Pt), уголь (C) гидрофобизированный; <sup>2</sup> Ni гидрофильный, уголь (C) и шпинельный КТР гидрофобизированы; <sup>3</sup> Ni пористый, покрытый КТР Pt–Pd; <sup>4</sup> Ni пористый, покрытый КТР Ag; <sup>5</sup> H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> — в матрице; <sup>6</sup> Pt, 2.5 г/м<sup>2</sup>; <sup>7</sup> Ni — сетка, покрытая КТР Pt–Au; <sup>8</sup> 100 кВт—5 МВт.

Electric, Mitsubishi, Chubu, Material R @ D и др.) отработывают ТОЭТЭ в промышленных масштабах [120, 121]. В ТОЭТЭ с тонкопленочным электролитом на основе церия с Ru-катализатором на аноде используют в качестве топлива углеводороды, включая метан, этан и пропан при 600 °С, обеспечивая удельную пиковую удельную мощность 750 мВт/см<sup>2</sup> [122]. Прикладные исследования в области ТЭ в ведущих мировых центрах достигли в настоящее время чрезвычайно высокого уровня и аккумулировали большой массив фундаментальных знаний.

Топливные элементы с электролитом на основе полимерных мембран (ПМЭТЭ) имеют 30-летнюю историю. Впервые ТЭ с мембранами были разработаны General Electric Co для программ НАСА. Существенным их недостатком является высокая стоимость, составляющая в %: катализаторов — 5, мембран — 10, труда и автоматизации — по 10, покрытий и материалов — 10 [120]. Поэтому важнейшей проблемой ТЭ является удешевление стоимости вырабатываемой электрической энергии. Активно ТЭ применяются в космических аппаратах и оборонной технике (подводные лодки на водородно-кислородных ТЭ). Большой цикл работ выполнен по использованию водорода в водородно-кислородных ТЭ применительно к автотранспорту. Уже разработаны водородно-кислородные ЭХГ, обеспечивающие скорость автомашин > 100 км/ч, длительность пробега без подзарядки 640—1000 км при удельной энергии 400—800 Вт·ч/кг [120]. Однако для широкого использования и удовлетворения потребностей общества в электроэнергии они пока недоступны из-за высокой стоимости.

**Водородная энергетика.** Водородная энергетика как новое направление в науке и технике начала активно формироваться в 80-х годах XX века. Мировое производство водорода в 1988—1990 гг. составляло  $6.0 \cdot 10^7$  т, в 1997—1998 достигло  $8 \cdot 10^7$  т, а в первом десятилетии XXI века, возможно, превысит  $(1.5—3) \cdot 10^9$  т. Бывший СССР являлся пионером в разработке и организации промышленного многотоннажного производства электролитического водорода, а также конверсионных методов получения водорода из углеводородного сырья [73, 84]. Однако необходима разработка более производительных и менее энергоемких электролизеров для производства водорода, некоторые из них описаны в работе [73]. Преобразование

химической энергии водорода в электрическую в ЭХГ на основе ТЭ является одной из актуальнейших задач современной науки и техники [101]. Вообще водород и углеводородные соединения высокоэнергетичны, обладают ценными физико-химическими свойствами и в настоящее время широко используются в промышленности. В химической промышленности 50 % водорода потребляется при производстве аммиака и азотной кислоты, 30 % — при синтезе метанола, синтетических топлив, при глубокой переработке нефти, газификации угля, производстве высокооктанового моторного топлива, гидрогенизации жиров и получении различных органических соединений [32—35]. От 5 до 10 % получаемого водорода находит применение в малотоннажных наукоемких отраслях новой техники и промышленности — электронной, фармацевтической, выплавке металлов и сплавов с заданными свойствами, синтезе высокоактивных химических соединений и др. По минимальной теплоте сгорания 1 т водорода эквивалентна 4.1 т условного топлива, поэтому интенсивно проводятся исследования по использованию водорода в качестве топлива в космической технике и авиации, автотранспорте и промышленности. Жидкий водород все шире применяется в космической и ракетной технике как основное топливо, а газообразный, получаемый на космическом корабле электролизом с использованием энергии солнечных батарей, — как вспомогательное для коррекции орбиты полета. Предполагают, что до 20 % произведенного водорода в первом десятилетии XXI века будет использоваться в качестве топлива и в автономном энергообеспечении.

Значительный вклад в получение водорода высокой чистоты вносят электрохимические методы. Напряжение на водородно-кислородной ячейке электролизера ( $U_B$ ) составляет 2.45—2.5 В [124], на долю "бесполезного" выделения  $O_2$  приходится 1.615 В, что составляет 64.6—65.9 % от общего напряжения при  $I_{к,а} = 3330$  А/м<sup>2</sup> и расходе 6.03 кВт·ч на  $1 \text{ м}^3 \text{ H}_2 + 0.5 \text{ м}^3 \text{ O}_2$ . Полезный расход электроэнергии на выделение  $H_2$  составляет лишь 1/3 общего расхода и равен 2.01 кВт·ч на  $1 \text{ м}^3 \text{ H}_2$ . Для снижения энергоемкости получения водорода электролизом особый интерес представляют исследования по деполяризации выделения кислорода на пористых углеродных электродах, активированных платиновыми металлами  $\text{CPt}_x$ ,  $\text{CRh}_y$ , сплавами  $\text{CPt}_x\text{Ru}_{1-x}$ ,  $\text{CPt}_x\text{Rh}_{1-x}$ , оксидами  $\text{CCo}_x\text{O}_y$ ,  $\text{CTi}$ -

$\text{RuO}_y$ ,  $\text{TiTiRuO}_y$ , путем его каталитического ингибирования водородом. В случае освоения такой реакции ингибирования выделения кислорода электролизно получаемый  $\text{H}_2$  будет более конкурентоспособным по сравнению с любыми другими способами его получения. Поэтому особый интерес в области электрохимии водорода представляют исследования по деполяризации выделения кислорода каталитическим ингибированием с целенаправленным получением пероксидов, персульфатов и других соединений.

В связи с изложенным следует учитывать следующие три обстоятельства. Во-первых, полезные затраты электроэнергии на выделение  $\text{H}_2$  на катоде и "бесполезные" затраты на выделение  $\text{O}_2$  на аноде зависят от перенапряжения соответствующих реакций. Поэтому важнейшей проблемой водородной энергетики является синтез электродных материалов с малым перенапряжением выделения  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2$ , например, на основе активированного добавками графита анодов ОРТА (окись рутения на титане), карбидов вольфрама, молибдена, наноструктурированных электродных материалов и др. Последнее позволит снизить удельный расход электроэнергии на получение водорода. Во-вторых, процесс деполяризационного каталитического ингибирования выделения кислорода в анодном пространстве электролизера необходимо организовать так, чтобы продуктом реакции деполяризации была перекись водорода, пероксид натрия (калия) [68] или другие химические соединения. В этом случае коммерческая стоимость "побочного продукта" превысит стоимость затрат на получение водорода. И, в-третьих, в технической электрохимии получения водорода не решены проблемы создания ни мощных энергосберегающих диафрагменных (особенно мембранных) электролизеров для электролиза воды, ни высокотемпературных электролизеров с твердыми электролитами для электролиза водяного пара.

Побочной, но важной задачей водородной энергетики является разработка способов экономичного аккумулирования и хранения  $\text{H}_2$ , например, в растворенном (твердофазном) состоянии в металлгидридах и углеродных наноструктурированных материалах, обладающих высокой емкостью по водороду, достигающей 2—5 % мас.

**Фотоэлектрохимия.** Хотя солнечная фотоэнергетика как самостоятельная область зна-

ний возникла много лет тому назад, значительные ее успехи достигнуты в последнее время при конструировании и изготовлении солнечных батарей для космических аппаратов (КА) и искусственных спутников Земли (ИСЗ).

Фотоэлектрические преобразователи солнечного излучения в электрическую энергию подразделяют на твердотельные (ФТПСЭЭ) и фотоэлектрохимические (ФЭХПСЭЭ) [125—131]. Для ФЭХПСЭЭ по сравнению с ФТПСЭЭ характерна более низкая себестоимость получаемой электроэнергии из-за менее высоких требований к чистоте используемых полупроводниковых материалов и более дешевых способов нанесения фоточувствительных полупроводниковых материалов на матрицу электрода [131—135]. Теоретический коэффициент полезного действия (КПД) солнечных электрохимических элементов выше (29—50 %), чем у твердотельных фотопреобразователей. В связи с этим электроэнергия, получаемая с помощью ФЭХПСЭЭ, в 3—4 раза дешевле электроэнергии ФТПСЭЭ. Однако ФЭХПСЭЭ обладают и существенным недостатком — имеют низкую единичную мощность, могут подвергаться коррозии из-за наличия в системах электролитов.

Первостепенной задачей в области создания ФЭХПСЭЭ, на наш взгляд, является разработка теоретических основ фотоэлектрохимического аккумулирования химической энергии, ее решение позволит в полной мере использовать преимущества фотоэлектрохимических систем, позволяющих преобразовывать солнечную энергию в электрическую и аккумулировать энергию в химических соединениях в едином устройстве — фотоаккумуляторе. Наиболее разработан процесс для аккумулирования химической энергии ФЭХПСЭЭ на основе водорода [5, 126, 129, 134]. Теоретически возможный КПД фотопреобразующих устройств солнечного излучения близок к 50 % [129, 130]. Конструирование фотоэлементов на гетероструктурах с использованием концентраторов солнечного излучения позволяет достичь КПД, близкого к 30—36 %. При сочетании систем ФЭХПСЭЭ с фотоэлектрохимическим аккумулированием химической энергии КПД установки возрастает до 85—90 %.

Следующей важной задачей является увеличение плотности энергии систем ФЭХПСЭЭ. Известно, что КПД ФТПСЭЭ зависит от природы исходных материалов для фотопреобразующих элементов, их химической чистоты (не

более 1 атома примеси на 10<sup>9</sup> атомов основного компонента) и кристаллической структуры. Наиболее широко применяются фотоэлементы на основе аморфного и кристаллического кремния, сульфида кадмия, а также арсенида галлия, лучшие образцы которых имеют КПД 16—24 % [126, 129—135]. КПД ФЭХПСЭЭ на основе селенида кадмия (CdSe) превышает 20—25 %. Весьма перспективны тонкопленочные преобразователи солнечного излучения на основе теллурида кадмия (CdTe) и медь-индиевого диселенида CuInSe<sub>2</sub>, обладающие КПД 15 и 17—25 % соответственно [132—134]. Использование тонких пленок соединений CdTe и CuInSe<sub>2</sub> в преобразователях солнечной энергии обусловлено стремлением снизить стоимость фотоэлементов для массового производства. Тонкие пленки полупроводниковых соединений получают методом электролиза [132—134]. Совершенствование тонкопленочных фотоэлектрохимических устройств может привести к увеличению плотности энергии систем ФЭХПСЭЭ.

Третьей важной задачей разработчиков ФЭХПСЭЭ, по нашему мнению, является применение твердотельных ионноэлектропроводных пленок, способных заменить жидкие электролиты, что позволит значительно расширить температурный диапазон работы фотоэлектрических устройств и избежать коррозионных проблем.

Кроме того, можно повысить КПД фотопреобразующих устройств и снизить материалоемкость систем ФТПСЭЭ и ФЭХПСЭЭ, используя полупроводниковые наноматериалы. В этом случае более эффективному развитию фотоэлектрохимии будет способствовать решение следующих проблем: разработка теоретических основ нанофотоэлектрохимии; раскрытие механизма влияния наноразмерных и наноструктурированных электродных материалов на кинетику переноса заряда; исследование закономерностей строения ДЭС на наноразмерных и наноструктурированных полупроводниковых электродах и установление его влияния на фотоэлектрохимический перенос заряда; исследование закономерностей процессов фотоэлектрокаталитического выделения водорода, кислорода на наноструктурированных полупроводниковых наноматериалах, частицы которых обладают высокой каталитической активностью; установление функциональной зависимости КПД фотоэлектрохимических реакций на наноразмерных и на-

неструктурированных фотоэлектрохимических материалах — преобразователях солнечной энергии — от температуры, буферной емкости и коррозионной стойкости фотоэлектродов в электролитах и пр.

Для всего этого необходимо разработать автоматизированные способы нанесения наноразмерных фотоэлектроактивных частиц на матрицы электродов и их закрепления без потери электроконтактов, исследовать коррозионные свойства наноразмерных фотоэлектрохимических материалов в электролитах различной природы и состава, разработать способы стабилизации свойств электродов из наноразмерных частиц и т.п.

В заключение следует отметить, что энергетика на основе ФТПСЭЭ и ФЭХПСЭЭ обладает непревзойденной экологической чистотой и запасами энергии Солнца (на 4—5 млрд. лет), однако из-за высокой стоимости материалов и фотопреобразующих установок сегодня на долю ФТПСЭЭ и ФЭХПСЭЭ приходится только 0.033 % от всей потребляемой энергии в мире.

#### 4. Электрохимия и экология

Еще в начале XX века наш великий ученый и соотечественник В.И. Вернадский, организатор Академии наук Украины и Химической лаборатории — будущего ИОНХ НАН Украины — обратил внимание на возникающую соизмеримость масштабов хозяйственной деятельности Человека с планетарными природными явлениями и выдвинул концепцию о ноосфере. Но только в июне 1972 года ООН провела в Стокгольме международную конференцию, на которой было показано, что результаты практической деятельности человека отрицательно влияют не только на окружающую среду, но и на население планеты в целом. Участники конференции пришли к выводу, что человек из *субъекта*, изучавшего экологию животных и растений, в условиях научно-технического прогресса должен стать *объектом* многосторонних экологических исследований. По сути, после этой конференции понятийный термин *экология* приобрел то содержание, которое мы вкладываем в него в настоящее время, а именно: охрана окружающей среды.

**Электрохимическая экология и экологическая электрохимия.** Охрана окружающей среды может проводиться по двум принципиальным направлениям — экологической электрохимии

(разработка все новых и новых именно электрохимических технологий в максимально возможном "чистом" варианте) и электрохимической экологии (применение электрохимических подходов для очистки от загрязнений других технологий). Сконцентрируем внимание на втором направлении. По данным Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), ежегодно в мире из-за низкого качества питьевой воды умирает около 5 млн. человек, а инфекционная заболеваемость населения, связанная с водоснабжением, достигает 500 млн. случаев в год.

Выполненные исследования показали [136], что эффективную очистку воды не только от различных соединений органического и неорганического происхождения, бактериальных, микробных и вирусных загрязнений, но и от радионуклидов может обеспечить так называемый низкотемпературный плазменный электролиз. В основу метода положен тлеющий разряд между электродом (анодом) и поверхностью обрабатываемого раствора. В этих условиях в раствор интернируются высокоэнергетические заряды (порядка 100 эВ), образующиеся в плазме тлеющего разряда. Благодаря им протекают окислительные процессы, реализовать которые при обычном электролизе невозможно.

Не менее привлекательным представляется развитие исследований в области электро-сорбционных процессов очистки воды. Показано [137, 138], что некоторые неорганические и сорбционные материалы, в частности на основе кислых фосфатов циркония, полианилина и других соединений, при электрохимической активации обеспечивают эффективное извлечение из водных растворов ионов токсичных, а в ряде случаев ценных компонентов. На основе полученных материалов разработаны энергетически эффективные оригинальные сорбционно-мембранные методы, обладающие дополнительным преимуществом — реверсной токовой десорбцией. Показана возможность разработки нового поколения аппаратов для получения качественной питьевой воды и предотвращения загрязнения окружающей среды созданием замкнутых циклов водооборота.

В 1975 году было экспериментально установлено интересное явление: при пропускании электрического тока через обычную воду в электролизере с разделенными пространствами и инертными электродами в катодном пространстве накапливается вода с  $\text{pH} > 7$ , а в анодном — с  $\text{pH} < 7$ , как и следовало ожидать. Но, во-

первых, приобретенные свойства католизит и анолизит сохраняют в течение длительного периода времени (порядка нескольких месяцев), во-вторых, свойства полученной "воды" с разрушенными водородными связями оказались, по мнению исследователей, весьма специфичными. Активированная "живая" вода (католизит) быстро и надежно излечивает раны и язвы, почечную недостаточность и другие болезни, стимулирует рост растений, способствует раскислению почв и т.д. [139, 140]. Активированная "мертвая" вода (анолит) обладает бактерицидными свойствами, способствует дезинфекции ран и стерилизации инструмента, позволяет продлить сроки хранения при консервации, удаляет накипь в теплообменной аппаратуре и нагревателях [140]. Имеются сведения о том, что электрохимически активированная вода влияет на протекание биохимических превращений реакций в организме человека [139].

Авария на 4-м энергоблоке Чернобыльской АЭС обусловила загрязнение радионуклидами огромных территорий не только Украины, но и других регионов Европы. Значительное загрязнение почв наблюдается вблизи крупных промышленных предприятий, транспортных магистралей, поэтому проблема рекультивации почв приобретает особую значимость.

Как известно, электроосмотическое движение жидкости еще в начале прошлого века использовали для осушения грунтов [141], что может свидетельствовать о целесообразности применения электрохимии для решения и таких экологических проблем. При переводе соединений, загрязняющих почву, в раствор, можно собрать их электроосмосом в специальные приемники и удалить из загрязненных участков.

Важной и актуальной проблемой ядерной энергетики является разработка и совершенствование дезактивации технологического оборудования атомных электростанций. Выполненные исследования [142] показали высокую эффективность электрохимических методов дезактивации как в стационарных ваннах, так и с выносными электродами и возможность обработки труднодоступных поверхностей сложной конфигурации. Сущность их состоит в электрохимическом стравливании очень тонких поверхностных слоев металлических поверхностей в электролитах разного состава — на основе смесей минеральных и органических кислот, гидроокисей и нейтральных солевых композиций. Представляется, что прогресс в данной об-

ласти следует ожидать в развитии исследований по использованию выносного катода [142] и разработке нейтральных солевых электролитных композиций. Режим электролиза при выносном катоде позволяет работать при малых (порядка нескольких миллиметров) междуэлектродных расстояниях, а следовательно, и малых удельных расходах не только электроэнергии, но и электролита, что, в свою очередь, обеспечивает накопление значительно меньших объемов отработанных электролитов. Работа с малыми количествами неагрессивных электролитов повышает безопасность обслуживающего персонала, а режим электролиза обеспечивает более интенсивное стравливание поверхностных слоев.

Изложенное выше позволяет рассматривать электрохимические методы как привлекательные и перспективные в решении экологических проблем. По сравнению с традиционными реагентными методами электрохимические обладают, пожалуй, самым важным преимуществом. Они не являются источником дополнительных загрязнений, как это имеет место в случае применения хлора, фтора, озона, водокоагулянтов и т.п. Электрохимические методы позволяют избавиться от значительно большего количества примесей как органического, так и неорганического происхождения по сравнению с реагентными методами.

**Электрохимические сенсоры.** В современных условиях угрозу существованию человека представляет не только низкое качество питьевой воды, но и воздух, которым он дышит. В подавляющем большинстве высокоразвитых стран существуют программы мониторинга геоэкологических процессов — наблюдения, анализа и оценки состояния окружающей среды, ее изменений под влиянием хозяйственной деятельности человека, а также прогнозирования этих изменений. Чтобы наблюдать за окружающей средой вообще и за воздухом в частности, необходимо соответствующее оборудование. В решении этой проблемы незаменимыми являются приемы и методы электрохимии. Общеизвестно, что под воздействием различных соединений, в том числе загрязняющих воздух (аммиак, хлор, галогенводороды, окислы углерода и т.д.), ряд материалов, получивших название сенсоров, проявляют способность обратимо изменять свои физико-химические свойства — сопротивление, потенциал, состав и т.д. Как правило, фиксируют эти изменения электрохимическими методами — амперометрией ли-

бо потенциометрией. Ионоселективные электроды, получившие широкое применение в аналитической химии, также относятся к электрохимическим сенсорам. По существу раздел электрохимии, исследующий сенсорные свойства материалов, можно отнести к разделу электроаналитической химии.

В Украине приоритет в области разработки и создания сенсоров и сенсорных систем для электрохимического мониторинга воздуха, тестирования продуктов питания растительного и животного происхождения, коррозионной активности техногенных сред принадлежит представителям киевской школы электрохимиков из Национального технического университета "КПИ" [143].

Повышенный интерес стран с высокоразвитым промышленным потенциалом к мониторингу окружающей среды, необходимость создания собственной национальной программы мониторинга геоэкологических процессов ставят развитие исследований в данной области в разряд первоочередных.

Не менее актуальной задачей является разработка сенсоров для клинической диагностики в медицине и биологических исследованиях. Представляется, что успехи, достигнутые за последние годы в области ионоселективных электродов [144], делают это направление одним из перспективных в современной электрохимии. С помощью ионоселективных электродов определяют кислотно-основные равновесия, содержание кислорода и оксида углерода, ионно-электролитный баланс в плазме и крови, желудочном соке, концентрацию глюкозы в крови и моче и многое другое. Сенсоры, чувствительные к органическим молекулам, позволяют исследовать обширный класс равновесий в гуморальных секретах, тканевых и других биологических жидкостях.

Своего рода разновидностью ионоселективных электродов являются так называемые ионоселективные полевые транзисторы [144]. Принцип их действия аналогичен металлооксидным полевым транзисторам, отличие состоит в том, что в качестве запирающего слоя используют материал мембраны ионо- (или молекулярно-) селективного электрода. Подобно ионоселективным электродам их также приводят в контакт с исследуемой жидкостью и анализируют отклик системы на приложенное к электродам напряжение. По сравнению с ионоселективными электродами при одинаковой



селективности диапазон измерений у известных ионоселективных транзисторов уже, однако время отклика меньше. Преимуществом устройств такого типа является то, что преобразование и усиление сигнала происходит в самом датчике, поэтому можно устранить возникающие при его анализе помехи и применять более простые электронные схемы. Ионоселективные полевые транзисторы применяются в медицине и биологии для определения рН, ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  и других в тканях и растворах. Чувствительность метода — в пределах  $10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>.

Развитие исследований в области электрохимических ионо- и молекулярно-селективных электродов, других сенсорных систем, несомненно, является актуальным, поскольку создание новых мембранных материалов позволит не только расширить область их применения, но и повысить чувствительность определения. В качестве примера можно привести ионоселективный электрод с новым классом супрамолекулярных ионофоров, получивших название "молекулярных звездочек" [145]. Эти ионофоры сконструированы с "держателями" из повторяющихся фениленсульфидных единиц, отходящих от остова из восьми бензольных колец или короненов. Подвижность "держателей", а также открытая внешняя геометрия и свойства мягкого основания Льюиса делают эти молекулы перспективными для использования в качестве ионофоров в ионоселективных электродах, в частности для мягких кислот Льюиса. Показана высокая селективность ионофоров по отношению к ионам  $\text{Ag}^+$  по сравнению с другими катионами — нернстовский отклик электрода наблюдали при концентрации  $\text{Ag}^+$  в пределах от  $10^{-6}$  до  $10^{-5}$  М. Установлено также, что природа молекулярного окна и длина "держателя" имеют значение для селективности такого рода ионофоров.

**Коррозия.** Решение проблем коррозионного разрушения материалов, а главное, поиск методов защиты от него — одна из главнейших задач электрохимии. И потому, что чрезвычайно велики материальные расходы, обусловленные выполнением конструкционных материалов и мероприятиями по защите от коррозии, и потому, что сами продукты коррозии, а также производства, обеспечивающие выпуск средств защиты от нее (лаки, краски, полимеры, ингибиторные композиции и т.д.) и нанесение защитных покрытий (фосфатирование,

цинкование, никелирование, лужение и т.д.), наносят огромный ущерб окружающей среде. По оценкам специалистов, примерно треть ежегодного производства в мире чугуна и стали расходуется на восполнение потерь от коррозии. В смете расходов по защите от коррозии затраты на изготовление и нанесение защитных покрытий составляют примерно 40 %. Эти обстоятельства заставляют считать проблемы коррозии не только одними из самых главных, но и первоочередными.

Из многообразия проблем коррозии можно выделить, на наш взгляд, следующие — разработку новых и совершенствование существующих неразрушающих методов контроля и диагностики коррозионных повреждений, совершенствование электрохимических методов защиты от коррозии, моделирование коррозионных процессов в различных средах и дефектов защитных покрытий, коррозионное разрушение конструкционных материалов при высоких температурах ("горячая коррозия").

В затронутой выше проблеме электрохимических сенсоров большое внимание уделяется сенсорам коррозионной активности окружающей среды. Исследования в данном направлении начали еще в середине прошлого века [146]. В основу метода был положен анализ тока (поляризационного сопротивления), проходящего через комплект электродов из изучаемых металлов, разделенных изолятором и подключенных к источнику постоянного напряжения. Функцию электролита в предлагаемом методе должна выполнять коррозионная среда (воздушная атмосфера, растворы различного технологического назначения, грунты и т.д.), в которой находится сенсорное устройство. Количество зарегистрированного таким устройством электричества позволяет оценить не только степень коррозионного повреждения, но и периоды времени, когда эти повреждения проявлялись в наибольшей мере.

Учитывая разнообразие коррозионных сред, технологических процессов и конструкционных материалов, развитие исследований в данном направлении и разработка новых методов контроля степени коррозионных повреждений, по-прежнему является одной из актуальных проблем электрохимии.

К неразрушающим методам контроля и диагностики коррозионных повреждений относятся не только описанные выше сенсорные системы, в основу которых положен анализ то-

ков коррозии [146], но и анализ изменения потенциала корродирующего материала [147]. Несмотря на широкое применение потенциометрического метода, он не лишен недостатков, которые вносят большую погрешность при оценке истинных скоростей коррозии. Анализ возможных факторов, влияющих на достоверность диагностики коррозионных повреждений, и пути устранения их изложены в работе [148]. Существенный прогресс в диагностике и контроле коррозии может быть достигнут при использовании метода электрохимического импеданса [149]. Сопоставляя измеренную величину переходного сопротивления с калибровочными зависимостями, характеризующими зависимость его от количества пропущенного через электрод электричества, можно прогнозировать степень его повреждения и срок эксплуатации [150].

Обсуждая проблемы электрохимической защиты металлов от коррозии, следует отметить, что развитие исследований в данной области может идти по следующим направлениям: электрохимическое осаждение защитных покрытий, катодная защита с применением внешних источников тока, смещение потенциала металла в область пассивного состояния без применения внешних источников тока (гальваническая катодная и анодная защиты). Электрохимический метод позволяет осаждать не только металлические защитные, но и металлокерамические, лакокрасочные и полимерные покрытия [150], а также, как было отмечено выше, модифицировать поверхность металлов различными элементами [87], повышая тем самым их коррозионную устойчивость. Приемы и возникающие при этом проблемы коррозионной защиты металлов методом смещения потенциала в катодную либо анодную область как с применением внешних источников тока, так и без них детально проанализированы в работах [147, 148].

Развитие науки и техники обусловило появление новых технологий и процессов, в которых конструкционные материалы контактируют с самыми разными реакционными средами — солевыми и металлическими расплавами, газами, органическими и другими соединениями. Нередко их приходится эксплуатировать при высоких температурах, давлениях, а также в условиях радиационного облучения. Поэтому не случайно появилось новое научное направление — "горячая коррозия" (hot corrosion) [150], исследующее закономерности кор-

розионных процессов, в которых отсутствуют такие хорошо известные деполаризаторы катодных реакций, как вода и кислород, а общепринятые подходы не всегда позволяют корректно оценить совместимость конструкционных материалов с той или иной реакционной средой.

Исследования последних лет показали, что одним из наиболее приемлемых методов решения проблем атомной энергетики является трансмутация долгоживущих нуклидов в ядерных реакторах, управляемых ускорителем [151]. Анализ возможных концептуальных решений данной проблемы [151, 152] показал, что материалами-кандидатами для использования в качестве конструкционных являются особые сорта жароустойчивых сплавов и углеродных материалов, причем нередко они образуют в расплавленной солевой смеси короткозамкнутую гальваническую пару. Электрохимическое поведение таких пар, равно как и каждого из конструкционных материалов в отдельности, при облучении и в присутствии продуктов деления трудно предсказать априори, поэтому развитие исследований в области оценки коррозионной устойчивости различных конструкционных материалов и прогноза их поведения является актуальной не только познавательной, но и прикладной задачей.

Развитие исследований в данном направлении предполагает решение не только стратегических задач отдаленного будущего, но и получение вполне конкретных результатов для использования в настоящее время. Например, в электрохимическом производстве алюминия, магния, щелочных и других металлов, при котором в электролизерах используют также графитовые материалы и жаропрочные сплавы. В этой связи решение проблемы высокотемпературной коррозии, методов защиты от нее и прогнозов устойчивости используемых конструкционных материалов не должно выпадать из поля зрения электрохимиков.

\* \* \*

Анализ проблем и современных тенденций развития фундаментальной, технической и прикладной электрохимии демонстрирует преимущественно экстенсивное ее развитие во второй половине XX века. Безусловно, проникновение идей и принципов электрохимии в такие науки, как катализ, фотохимия, биохимия, нанохимия и другие (как и взаимное обогащение) привели к рождению новых научных на-

правлений — электрокатализа, фотоэлектрохимии, биоэлектрохимии, наноэлектрохимии и интенсивному их развитию. Еще большее распространение получили электрохимические методы, исследовательские и, особенно, инструментальные, в так называемой прикладной электрохимии: в аналитической химии, сенсорике, медицине, информатике, электрохимическом моделировании и др. Надо полагать, что это направление — методологическое использование электрохимии — безгранично и мы будем свидетелями еще большего его распространения. В блоке технической электрохимии, наряду с эволюционным, на наш взгляд, развитием электрохимической металлургии высококачественных металлов, сплавов и материаловедения, особых достижений следует ожидать в решении задач электрохимической энергетики. Однако успех здесь в большей степени определяется решением материаловедческих, конструкторских и технологических проблем, а не давно обсужденных электрохимических.

**РЕЗЮМЕ.** Розглянуто деякі дослідження і тенденції розвитку фундаментальної та прикладної електрохімії, а також найважливіші проблеми і задачі, вирішення яких стимулюватиме розвиток електрохімії в новому тисячолітті.

**SUMMARY.** The paper considers some achievements and trends in the development of fundamental, technical and applied electrochemistry and the most important problems, the solution of which will be able to stimulate the development of electrochemistry in the new millennium.

1. Волков С.В., Засуха В.А. Квантовая химия координационных конденсированных систем. - Киев: Наук. думка, 1985.
2. Волков С.В. // Электрохимия. -1978. -**19**, № 10. -С. 1528—1532.
3. Volkov S.V., Zasukha V.A. // Int. J. Quant. Chem. -1979. -**16**, № 4. -Р. 761—767.
4. Шаповал В.И., Волков С.В., Потоцкая В.В. // Доп. НАН України. -2001. -№ 2. -С. 152—157.
5. Козин Л.Ф., Волков С.В. Химия и технология высококачественных металлов и металлоидов: в 2-х т. -Киев: Наук. думка, 2002, 2003.
6. Городынский А.В., Козин Л.Ф., Нагибин С.Н. // Электрохимия. -1985. -**21**, № 5. С. 608—613.
7. Козин Л.Ф., Сокольский Д.В. // Тр. Ин-та орган. катализа и электрохимии АН КазССР. -1971. -2. -С. 3—44.
8. Козин Л.Ф., Морачевский А.Г. Физикохимия и металлургия высококачественного свинца. -М.: Металлургия, 1991.

9. Козин Л.Ф. Физико-химические основы амальгамной металлургии. -Алма-Ата: Наука, 1964.
10. Козин Л.Ф. Физикохимия и металлургия высококачественной ртути и ее сплавов. -Киев: Наук. думка, 1992.
11. Omelchuk A.O., Zarubitskii O.G., Gorbach V.N., D'yakov V.E. // J. Appl. Electrochem. -1999. -**26**, № 10. -Р. 277—281.
12. Omelchuk A.O., Zarubitskii O.G., Opanasyuk V.P. et al. // J. Appl. Electrochem. -2003. -**33**, № 6. -Р. 519—524.
13. Omelchuk A.O., Volkov S.V., Zarubitskii O.G. // J. of Mining and Metallurgy. -2003. -**39**, № 1—2. -Р. 93—109.
14. Омельчук А.А. // Журн. прикл. химии. -1993. -**66**, № 8. -С. 1704—1709.
15. Omelchuk A.O., Zarubitskii O.G. // Electrochim. Acta. -1999. -**44**, № 11. -Р. 1779—1787.
16. Фрумкин А.Н. Электродные процессы. -М.: Наука, 1987.
17. Козин Л.Ф. // Теоретические вопросы электрохимической кинетики. -Киев: Наук. думка, 1984. -С. 3—38.
18. Козин Л.Ф. Электроосаждение и растворение многовалентных металлов. -Киев: Наук. думка, 1989.
19. Феттер К. Электрохимическая кинетика. -М.: Химия, 1967.
20. Козин Л.Ф., Ленесов К.К. // Укр. хим. журн. -1984. -**50**, вып. 7. -С. 715—729.
21. Куишов Х.Б., Новоселова И.А., Супаташвили Д.Г., Шаповал В.И. // Электрохимия. -1990. -**26**, вып. 1. -С. 48—51.
22. Шаповал В.И., Малышев В.В., Новоселова И.А. и др. // Укр. хим. журн. -1994. -**60**, № 7. -С. 483—493.
23. Polyakova L.P., Vukatava G.A., Polyakov E.G. et al. // J. Electrochem. Soc. -1996. -**143**, № 10. -С. 3178—3186.
24. Данилов Ф.И., Проценко В.С. // Электрохимия. -2004. -**40**, № 1. -С. 3—13.
25. Кривенко А.Г. Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. -Черноголовка (Моск. обл.): Ин-т проблем хим. физики РАН, 2003.
26. Loyresek B., Mekjavic J. // Electrochim. Acta. -1969. -**14**, № 4. -Р. 301—316.
27. Фрумкин А.Н. // XI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Пленарные заседания. -М.: Наука, 1977. -С. 185—194.
28. Городынский А.В. Вольтамперометрия. Кинетика стационарного электролиза. -Киев: Наук. думка, 1988.
29. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. -М.: Высш. шк., 1983.
30. Багоцкий В.С. Основы электрохимии. -М.: Химия, 1988.
31. Иванов Д.К., Позняк С.К., Осипович Н.П. и др. // Электрохимия. -2004. -**40**, № 10. -С. 1212—1220.
32. Боресков Г.К. Катализ. Вопросы теории и практики. -Новосибирск: Наука, 1987.
33. Кобозев Н.И., Монбланова В.В. // Журн. физ. химии. -1935. -**6**, № 2—3. -С. 308—333; -1939. -**13**, № 3. -С. 326—340.
34. Сокольский Д.В., Заботин П.И. Электрохимические аспекты гетерогенного катализа окислительно-вос-

- становительных реакций. -Алма-Ата: Наука, 1979.
35. Багоцкий В.С., Богдановская В.А., Васильев Ю.Б. и др. Проблемы электрокатализа. -М.: Наука, 1980.
  36. Петрий О.А., Цирлина Г.А. // Итоги науки и техники. Электрохимия. -М.: ВИНТИ, 1988. -27. -С. 3—110.
  37. Фрумкин А.Н., Шлыгин А.И. // Докл. АН СССР. -1934. -2, № 3. -С. 173—179.
  38. Бальбин Ю.Ф., Козин Л.Ф. // Вестн. АН Каз. ССР. -1973. № 1. -С. 70—76.
  39. Левич В.Г. // Электрохимия. Итоги науки. -М.: ВИНТИ, 1965. -С. 5—116.
  40. Догондзе Р.Р., Кузнецов А.М., Левич В.Г. // Электрохимия. -1967. -3, вып. 6. -С. 739—790.
  41. Кузнецов А.М., Шапник М.С., Маслий А.Н., Зелецкая К.В. // Там же. -2002. -38, № 7. -С. 755—762.
  42. Назмутдинов Р.Р. // Там же. -2002. -38, № 2. -С. 131—143.
  43. Петрий О.А., Цирлина Г.А. // Успехи химии. -2001. -70, № 4. -С. 330—344.
  44. Henglein A. // Elektrochemie der Metalle-gewinnung, Verarbeitung und Korrosion. Dechema Monograph. -1983. -93. -S. 163—175.
  45. Henglein A. // Ber. Buzenges. Phys. Chem. -1990. -94, № 5. -S. 600—603.
  46. Kolb D.M. // Surface Sci. -2002. -500, № 1—3. -P. 732—740.
  47. Хансен А.Г., Вакербарт Х., Нильсен Дж.У. и др. // Электрохимия. -2003. -39, № 1. -С. 117—128.
  48. Ксенжек О.С., Петрова С.А. Электрохимические свойства обратимых биологических редокс систем. -М.: Наука, 1986.
  49. Zhang J., Chi Q., Kuznetsov A.M. et al. // J. Phys. Chem. B. -2002. -106. -P. 1131—1142.
  50. Louie G.V., Brayer G.D. // J. Mol. Biol. -1990. -214. -P. 527—538.
  51. Patolaky F., Lichtestein A., Willner I. // Chem. Eur. J. -2003. -9, № 5. -P. 1137—1145.
  52. Баймаков Ю.В., Журин А.И. Электролиз в гидрометаллургии. -М.: Metallurgia, 1977.
  53. Салин А.А., Сыроежкин М.Е. Электролиз сернокислого цинка. -М.: Изд-во черн. и цветн. металлургии, 1959.
  54. Кирьяков Г.З. Электродные процессы в сернокислых растворах цинка. -Алма-Ата: Наука, 1964.
  55. Резник И.Д., Ермаков Г.П., Шнеерсон Я.М. Никель. -Т. 3. -М.: ООО Наука и технологии, 2003.
  56. Резник И.Д., Соболев С.И., Худяков В.М. Кобальт. -Т. 2. -М.: Машиностроение, 1995.
  57. Делимарский Ю.К. // Физическая химия расплавленных солей и шлаков. -М.: Metallurgizdat, 1962. -С. 7—21.
  58. Делимарский Ю.К., Зарубицкий О.Г. Электролитическое рафинирование тяжелых металлов в ионных расплавах. -М.: Metallurgizdat, 1975.
  59. Ротинян А.Л., Шошина И.А. // Журн. прикл. химии. -1963. -37, № 9. -С. 2052—2055.
  60. Волков Л.В. // Изв. вузов. Цветн. металлургия. -1984. -№ 5. -С. 55—58.
  61. Дроботенко Г.А., Юрьев Б.П., Гель Р.П. // Сб: Электрохимия ионных расплавов. -Киев: Наук. думка, 1979. -С. 147—151.
  62. Козин Л.Ф. Амальгамная металлургия. -Киев: Техніка, 1970.
  63. Юрьев Б.П., Езрохина А.М. // Журн. прикл. химии. -1974. -47, вып. 6. -С. 1424—1425.
  64. Козин Л.Ф., Козин В.Ф. // Защита металлов. -1997. -33, № 6. -С. 609—615.
  65. Дунаев Ю.Д. Нерастворимые аноды из сплавов на основе свинца. -Алма-Ата: Наука, 1978.
  66. Хейфец В.Л., Красиков Б.С., Ротинян А.Л. // Электрохимия. -1970. -6, вып. 6. -С. 916—924.
  67. Гудима Н.В., Шейн Я.П. Краткий справочник по металлургии цветных металлов. -М.: Metallurgia, 1975.
  68. Павленко И.Г. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Киев: ИОНХ, 1958.
  69. Стендер В.В. // Хим. технология. -1968. -Вып. 11. -С. 154—158.
  70. Nissen S.S., Sadoway D.R. // Light Metals / Ed. by R. Huglen. -TMS, Warrendale, PA, 1997. -P. 159—164.
  71. Okabe T.H., Oishi T., Ono K., Sadoway D.R. // J. Alloys Comp. -1996. -237. -P. 841—847.
  72. Chen G.Z., Fray D.J. // Progress in Molten Salt Chemistry: Special Volume in honour of the 60th birthday of Prof. N.J.Bjerrum, October 6, 2000 / Eds R.W. Berg, H.A. Hjuler. -New York; London; Amsterdam: Elsevier SAS, 2000. -P. 157—161.
  73. Козин Л.Ф., Волков С.В. Водородная энергетика и экология. -Киев: Наук. думка, 2002.
  74. Козин Л.Ф. // Металлы высокой чистоты. -М.: Наука, 1976. -С. 162—212.
  75. Козин Л.Ф. // Кинетика и электродные процессы в водных растворах. -Киев: Наук. думка, 1983. -С. 37—63.
  76. Козин Л.Ф., Морачевский А.Г. // Тез. докл. VIII Кольского семинара по электрохимии редких металлов, апрель 1995 г. -Апатиты: Б.и., 1995. -С. 31—32.
  77. Козин Л.Ф., Морачевский А.Г., Шека И.А. // Укр. хим. журн. -1989. -55, № 5. -С. 495—498.
  78. Омельчук А.А. // Там же. -2001. -67, № 7. -С. 37—44.
  79. Pat. Canada 1 167 410, IC3 C25C 3/26, C25C 3/34. -Publ. 15.05.1984.
  80. Казанбаев Л.А., Гейхман В.В., Козлов П.А., Марченко А.К. // Цвет. металлы. -2000. -№ 5. -С. 46—49.
  81. Козин Л.Ф., Морачевский А.Г. // Журн. прикл. химии. -1990. -63, № 9. -С. 1913—1926.
  82. Зарубицкий О.Г., Козин Л.Ф. // Укр. хим. журн. -2004. -70, № 7. -С. 52—60.
  83. Павленко И.Г., Гринюк А.П. // Там же. -1963. -29, № 6. -С. 868—873.
  84. Колотыркин Я.М. // Электрохимия. -1981. -17, № 2. -С. 163—167.
  85. Дикусар А.И., Энгельгарт Г.Р., Петренко В.И., Петров Ю.Н. Электродные процессы и процессы переноса при электрохимической размерной обработке металлов. -Кишнев: Штиинца, 1983.
  86. Давыдов А.Д., Волгин В.М., Любимов В.В. // Электрохимия. -2004. -40, № 12. -С. 1438—1480.
  87. Ito Y., Nishikiori T. // J. of Mining and Metallurgy. -2003. -39, № 1—2. -P. 233—249.
  88. Кабанов Б.Н., Киселева И.Г., Петухова П.И. // Электрохимия. -1976. -12, № 2. -С. 213—217.

89. Каргин Ю.М., Чичиров А.А. // Итоги науки и техники. Сер. электрохим. -М.: ВИНТИ, 1993. -С. 184—206.
90. Жуйков В.В. // Успехи химии. -1997. -**66**, № 6. -С. 564—597.
91. Chen G.Z., Fray D.J. // J. of Mining and Metallurgy. -2003. -**39**, № 1-2. -Р. 309—343.
92. Магдесиева Т. В., Кравчук Д. Н., Башилов В. В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. -2002. -№ 8. -С. 1459—1463.
93. Murakami T., Nishikiori T., Nihira T., Ito Y. // J. Amer. Chem. Soc. -2003. -**125**. -Р. 334—339.
94. Химические источники тока. Справочник / Под ред. Н.В. Коровина, А.М. Скундина. -М.: МЭИ, 2003.
95. Багоцкий В.С., Флеров В.Н. Новейшие достижения в области химических источников тока. -М.: Госэнергоиздат, 1963.
96. Handbook of batteries / Eds. D. Linden, T.B. Reddy. -New York; Toronto: McGraw-Hill, 2002.
97. Афанасьев В.Н., Гречин А.Г. // Успехи химии. -2002. -**71**, № 9. -С. 878—892.
98. Шкерин С.Н., Гормсен С., Могенсен М. // Электрохимия. -2004. -**40**, № 2. -С. 161—168.
99. Шляхтина А.В., Мосунов А.В., Стефанович С.Ю. и др. // Неорган. материалы. -2004. -**40**, № 12. -С. 1501—1504.
100. Рыженков Д.И., Паддерин С.Н., Серов Г.В. Твердые электролиты в металлургии. -М.: Металлургия, 1992.
101. Коровин Н.В. Электрохимическая энергетика. -М.: Энергоатомиздат, 1991.
102. А.с. 722454 СССР, МКИ<sup>2</sup> Н 01 М 6/14. Открытия. Изобрет. -1980. -№ 10. -С. 217.
103. А.с. 843667 СССР, МКИ<sup>3</sup> Н 01 М 10/39. Открытия. Изобрет. -1984. -№ 24. -С. 323.
104. А.с. 1575868 СССР, МКИ<sup>5</sup> Н 01 М 10/39. Открытия. Изобрет. -1990. -№ 24. -С. 261.
105. Huot J-Y., Daniel-Ivad J. // New materials for cell and Modern battery systems. II. Montreal (Quebec), Canada, July, 6-10, 1997. -Montreal: Ecole Polytechnique, 1997. -Р. 194—206.
106. Дасоян М.А., Азуф И.А. Современная теория свинцового аккумулятора. -Л.: Энергия, 1975.
107. Козин Л.Ф., Усач Л.Е. // Журн. прикл. химии. -1995. -**68**, № 3. -С. 398—407.
108. Коровин Н.В. Новые химические источники тока. -М.: Энергия, 1978.
109. Korovin N.V. // New materials for cell and Modern battery systems. II. Montreal (Quebec), Canada, July 6-10, 1997. -Montreal: Ecole Polytechnique, 1997. -Р. 207—217.
110. Пирский Ю.К. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. -Киев, 1990.
111. Пирский Ю.К., Прокопчук А.Л. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 3. -С. 72—57.
112. Пирский Ю.К., Левчук Я.Н., Рейтер Л.Г. и др. // Там же. -2003. -**69**, № 3. -С. 77—80.
113. Frackowiak E. // Carbon. -2002. -**40**, № 10. -Р. 1775—1787.
114. Козин Л.Ф., Усач Л.Е. // Укр. хим. журн. -1993. -**59**, № 10. -С. 1034—1040.
115. Козин Л.Ф., Усач Л.Е. // Там же. -1993. -**59**, № 11. -С. 1127—1132.
116. Волков С.В., Присяжный В.Д. Холодные горіння. -Київ: Наук. думка, 1972.
117. Donitz W., Gutmann G., Urban P. // New materials for cell and Modern battery systems. II. Montreal (Quebec), Canada, July 6-10, 1997. -Montreal: Ecole Polytechnique, 1997. -Р. 14—26.
118. Космонавтика. Энциклопедия. -М.: Совет. энциклопедия, 1985.
119. Резников Г.Л. Генераторы прямого преобразования тепловой и химической энергии в электрическую. Т.1. Итоги науки и техники. -М.: ВИНТИ, 1974.
120. Kordesch K., Daniel-Ivad J. // New materials for cell and Modern battery systems. II. Montreal (Quebec), Canada, July 6-10, 1997. -Montreal: Ecole Polytechnique, 1997. -Р. 2—13.
121. Kordesch K., Simader G. Fuel Cells and their Applications. -Berlin: VCH Verlag Weinheim, 1995.
122. Hibino T., Hashimoto A., Yano M. et al. // Electrochim. Acta. -2003. -**48**, № 17. -Р. 2531—2537.
123. Цырлина Г.А., Добровольский Ю.А. // Электрохимия. -2004, № 10. -С. 1273—1276.
124. Якименко Л.М., Моделевская И.Д., Ткачек З.А. Электролиз воды. -М.: Химия, 1970.
125. Киселев А.И., Медведев А.А., Меньшиков В.А. Космонавтика на рубеже тысячелетий. Итоги и перспективы. -М.: Машиностроение, 2001.
126. Колбасов Г.Я., Городынский А.В. Процессы фотостимулированного переноса заряда в системах полупроводник—электролит. -Киев: Наук. думка, 1993.
127. Плесков Ю.В. Фотоэлектрохимическое преобразование солнечной энергии. -М.: Химия, 1990.
128. Гуревич Ю.Я., Плесков Ю.В. Фотоэлектрохимия полупроводников. -М.: Наука, 1983.
129. Кузміньський Є.В., Колбасов Г.Я., Тевтуль Я.Ю., Голуб Н.Б. Нетрадиційні електрохімічні системи перетворення енергії. -Київ: Наук. думка, 2002.
130. Кузміньський Є.В., Колбасов Г.Я., Тевтуль Я.Ю., Голуб Н.Б. Нетрадиційні електрохімічні системи перетворення енергії. Фото-, термо- та біопаливні елементи. -Чернівці: Рута, 2003.
131. Vockris J.O'M. // Int. J. Hydrogen Energy. -2002. -**27**. -Р. 731—740.
132. Дергачева М. // Наука и высш. шк. Казахстана. -2003. -№ 20. -С. 8.
133. Дергачева М.Б., Стацюк В.Н., Фогель Л.А., Абдраманова А.Р. // Журн. прикл. химии. -1998. -71, вып. 4. -С. 616—618.
134. Dergacheva M.B., Statsyuk V.N., Fogel L.A. // 8th Intern. Conf. of II-VI Compounds. -Grenoble, France, 1997. -Р. 36.
135. Андреев В.М., Грилихес В.А., Румянцев В.Д. Фотоэлектрическое преобразование концентрированного солнечного излучения. -Л.: Наука, 1989.
136. Кравченко А.В., Рудницкий А.Г., Нестеренко А.Ф., Кублановский В.С. // Журн. прикл. химии. -2002. -**75**, № 8. -С.1291—1294.
137. Maltseva T.V., Korvitskyu A.G., Vasiluk S.L., Belyakov V.N. Inorganic cation-exchangers for ion-exchange-assisted electro dialysis, Role of Interfaces in

- Environmental Protection / Ed. S.E. Barany. -Kluwer Academ. Publ., 2003. -P. 481—488.
138. *Беляков В.Н., Пальчик А.В., Котвицкий А.Г., Рождественская Л.М.* // Укр. хим. журн. -2004. -**70**, № 7. -С. 38—45.
139. *Прилуцкий В.И., Бахир В.М.* // Международ. информ. система по резонансным технол. (электронный журнал на CD-ROM, [ikar.udm. ru/mis-rt/htm](http://ikar.udm.ru/mis-rt/htm)). -**10**, 1999.
140. *Прилуцкий В.И.* // Активированная вода. -1996. -№ 3. -С. 1—21.
141. *Стендер В.В.* Прикладная электрохимия. -Харьков: Изд-во Харьков. ун-та, 1961.
142. *Пат.України 60694 А, МПК 7 С25F 7/00.* -Опубл. 15.10.2003.
143. *Чвирук В.П., Кушмирук А.И.* // Электрохимия. -2000. -**36**, -5. -С. 605—612.
144. *Хаваши Е.* Ионно- и молекулярно-селективные электроды в биологических системах. -М.: Мир, 1988.
145. *Johnson R.D., Pinchart A., Badr I.H.A. et al.* // Electroanalysis. -2002. -**14**, № 19—20. -P. 1419—1428.
146. *Томашев Н.Д., Берукитис Г.К., Локотилов А.А.* // Завод. лаборатория. -1956. -**22**. -С. 345—350.
147. *Глазов Н.П.* // Защита металлов. -2001. -**37**, № 5. -С. 464—470.
148. *Колотыркин Я.М.* Металл и коррозия. -М.: Металлургия, 1985.
149. *Алькозин А.П., Бекетаева Л.А., Давыдов А.Д. и др.* // Электрохимия. -2000. -**36**, № 10. -С. 1279—1283.
150. *Roberge P.R.* Handbook of Corrosion Engineering. -New York; London: McGraw-Hill, 2000.
151. *Bowman C.D.* // Proceed. of the III Intern. Conf. of Accelerator-Driven Transmutation Technologies. -Praha, June 7—11, 1999.
152. *Furukawa K., Lecocq A., Kato Y. et al.* // Укр. хим. журн. -1994. -**60**, № 7. -P. 456—472.

Институт общей и неорганической химии  
им. В.И. Вернадського НАН України, Київ

Поступила 04.05.2005