

ЕЛЕКТРОХІМІЯ: МИНУЛЕ, СУЧАСНЕ, МАЙБУТНЄ

(за матеріалами виїзної сесії наукової ради НАН України з проблеми “Електрохімія”)

21—25 січня 2013 року на базі ДВНЗ “Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника” (ПНУ) в резиденції “Синьогора” на Івано-Франківщині відбулась виїзна сесія наукової ради НАН України з проблеми “Електрохімія”, на якій провідні фахівці України з електрохімії обговорювали перспективні напрями розвитку фундаментальних та прикладних досліджень в області електрохімії, аналізували сучасний стан досліджень та здобутки електрохімічної науки. Сесія була присвячена 95-й річниці Національної академії наук України та 150-річчю від дня народження академіка В.І.Вернадського.

Відкрив сесію академік НАН України С.В. Волков. У своїй промові він не лише висвітлив роль та значення електрохімії для сучасної науки і техніки, але й проілюстрував це конкретними прикладами науково-технічних розробок, створених в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України (ІЗНХ) і спрямованих на реалізацію концепцій академіка В.І.Вернадського про біосферу та ноосферу, раціональне використання природних ресурсів, забезпечення необхідних умов існування людини на планеті. Водночас наголосив, що, незважаючи на досягнення у галузі технічної електрохімії, фундаментальним дослідженням в Україні приділяється недостатня увага, а дослідження з екологічної електрохімії, електрохімічного матеріалознавства, альтернативного енергозабезпечення вимагають подальшого розвитку.

Голова наукової ради НАН України з проблеми “Електрохімія”, член-кореспондент НАН України А.О.Омельчук (ІЗНХ), аналізуючи у своєму виступі стан та перспективи досліджень з електрохімії твердих електролітів, звернув увагу на те, що, не дивлячись на привабливість та перспективи широкого практичного використання в найрізноманітніших галузях сучасної науки і техніки, зокрема таких, як електрохімічна та воднева енергетика, моніторинг довкілля, мембранні технології, даний науковий напрям не отримав належного розвитку в Україні. Підкреслив, що дослідження механізму та природи провідності низькотемпературних твердих про-

тон- і фторпровідних фаз в електрохімії твердих електролітів та електродних матеріалів є перспективним науковим напрямком.

У доповіді “Зелена” електрохімія — можливості і перспектива” авторського колективу професорів Я.Ю.Тевтуля (Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича), С.Гутт, Г.Гутт (Сучавський Штефан чел Маре університет, Румунія) наведено приклади обсягів твердих відходів гальванічних виробництв в Україні і деяких країнах світу, акцентовано увагу на токсикології і екотоксикології хімічних сполук важких металів. Зроблено короткий огляд електрохімічних методів очищення стоків гальванічних виробництв, утилізації цінних компонентів, регенерації технологічних розчинів. Наведено роботи, спрямовані на регенерацію розчинів травлення міді, вилучення іонів нікелю з відпрацьованих розчинів хімічного нікелювання, хромування з розчинів на основі солей хрому(III), зменшення скидів розчинів травлення сталей, удосконалення методів моніторингу забруднення водних об’єктів і атмосферного повітря промислових зон, створення автоматизованих постів контролю якості поверхневих вод прикордонних регіонів України й Румунії.

Про стан досліджень та перспективи застосування фотоелектрохімічних систем для відновлювальної енергетики розповів професор Г.Я. Колбасов (ІЗНХ). Відновлювальну енергію нині отримують з природних ресурсів — таких як сонячне світло, вітер, гідроенергія, припливи, геотермальна теплота, енергія біомаси. Сонячні електростанції використовують енергію Сонця як безпосередньо (фотоелектрохімічні електростанції, що працюють на явищі внутрішнього фото ефекту), так і опосередковано, застосовуючи кінетичну енергію нагрітого носія — рідини або пари. В доповіді розглянуто електрохімічні сонячні елементи, що є альтернативою кремнієвим елементам за рахунок суттєво меншої їх собівартості. До них відносяться сонячні елементи, фотосенсибілізовані барвниками (комірки Гретцеля), та елементи для отримання “сонячного” водню. Ефективність комірки Гретцеля складає 10

—11% і суттєво залежить від застосованого барвника — чим ширший спектр його поглинання, тим вища її ефективність. Наведено приклади використання в таких комірках оксидів металів і барвників різних типів. Серед фотоелектрохімічних елементів для отримання “сонячного” водню перспективними є елементи з розділеними іонообмінною мембраною анодним і катодним простором, в яких можливе застосування напівпровідників, що добре поглинають видиме світло. Внаслідок заміни анодної реакції виділення кисню реакцією окислення деяких іонів (S^{2-} , SO_3^{2-} , Se^{2-} та інших) перебіг останньої відбувається при менших анодних потенціалах, ніж виділення кисню.

У повідомленні професора В.Д.Калугіна (НДІ хімії Харківського національного університету ім. В.Н.Каразіна, Національний університет цивільного захисту України) йшлося про перспективу використання хімічного осадження металів на діелектричну основу в умовах вимушеної конвекції розчинів. Керуючи гідродинамічним режимом осадження, можна отримувати осадки металів заданої морфології та адгезії до основи.

“Синтез, будова та електрохімічні властивості наночасток оксидів титану, магнію і їх гідратованих форм” — тема доповіді професора І.Ф. Миронюка (ПНУ). В повідомленні наведено виявлені закономірності утворення кристалічних фаз при рідинно-фазовому синтезі оксидних, гідроксидних матеріалів за участю базових прекурсорів — $[Ti(OH)_6]^{4+}$ $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Показано перспективу використання катодів із синтезованих нанокристалів рутилу, анатазу та $Mg(OH)_2$ у літєвих джерелах струму.

Від колективу авторів — професори М.Д. Сахненко та М.В.Ведь (Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”), К.Никифоров, Е.Лунарська (Інститут фізичної хімії АН Польщі), Т.Байрачна (Північно-східний університет, США) — представлено доповідь, в якій йшлося про концептуальні рішення наукової групи НТУ “ХПІ” з електрохімічного дизайну новітніх матеріалів і покриттів. Розглянуто історичний аспект проблеми, проаналізовано внесок представників наукової школи Ф.К.Андрющенко та В.В.Орехової у формування наукового підґрунтя гальванохімічних процесів за участю полілігандних систем, досвід спільних наукових досліджень з представниками ІФХ

АН Польщі Е.Лунарською та К.Никифоровим. Віддзеркаленням сучасного стану наукових розробок стали роботи із створення покриттів з прогнозованим рівнем функціональних властивостей на підставі запропонованих авторами теоретичних уявлень про механізм формування синергетичних матеріалів (електрокаталітичних, протикорозійних, магнітних, з високою мікротвердістю і опором абразивному зношуванню та ін.). Наведено приклади створення таких матеріалів — наноламінітів, шаруватих мультифероїків, покриттів складними і змішаними оксидами та їх застосування в різних галузях промисловості. Оприлюднено результати досліджень з електрохімічного синтезу золотих нанодротів для виготовлення композитних матеріалів.

Сучасний стан робіт у галузі низькотемпературних паливних елементів був представлений д.х.н. Ю.К.Пірським (ІЗНХ). Відзначено проблеми, що виникають при розробці паливних елементів з електрокаталізаторами, протонпровідними мембранами, газодифузійними шарами, біполярними пластинами, мембранно-електродними блоками і способами їх приготування. Розглянуто переваги і недоліки існуючих паливних елементів, що використовують різноманітні види палива (водень, метанол, етанол), та шляхи вирішення існуючих проблем при їх виготовленні та експлуатації. Показано й науково обґрунтовано перспективність проведення науково-дослідних робіт для отримання нових електрокаталітичних, електродних та електролітичних матеріалів для електрохімічної енергетики.

У доповіді професора Д.М.Фреїка, Л.Й.Межиловської (ПНУ) “Технологічні аспекти наноструктур і проблеми термоелектрики” представлено дві стратегії для підвищення термоелектричної ефективності в області низькорозмірної термоелектрики: використання квантово-розмірних явищ для підвищення коефіцієнта Зеєбека S та для контролю деякою мірою незалежного S і електропровідності σ ; введення численних границь, що розсіюють фонони більш ефективно, ніж електрони, причому переважно ті фонони, які мають найбільший вклад у теплопровідність. Можливість використання низькорозмірних матеріалів для термоелектричного підвищення продуктивності була наближена наступними концепціями: “carrier-pocket” інженерія; фільтрація енергії; перехід напівметал—напівпровідник.

У виступі професора Е.В.Панова (ІЗНХ) проаналізовано результати досліджень з синтезу в сольових розплавах нанокристалічних фаз напівпровідникового $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ і допування їх деякими перехідними і платиновими металами. Такі заходи дозволяють отримати наноконпозиції $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ з необхідними фазовим, хімічним складом, структурою та дефектністю поверхні. Цілеспрямовано змінюючи при синтезі зазначені вище фактори, можна отримувати високоякісний електродний матеріал із бажаними адсорбційними та каталітичними центрами під задану реакцію. Наведені приклади матеріалів для плівкових електродів — іоністорів, індикаторного, аноду типу DSA, а також способи формування на поверхні плівки $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ узгоджених центрів поширення каталізу для окислення простих спиртів і кетонів.

Про термодинамічну оцінку розчинності сполук у сольових розплавах доповів професор В.Ф. Зінченко (Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України). Розглянуто загальні принципи розчинення оксидів, фторидів, сульфідів, металів у сольових розплавах, на основі уявлень про кислотність і основність розчинника й речовини, яку розчинюють. Приведено принципи прогнозування розчинності зазначених сполук у залежності від їх кислотно-основних властивостей. Виходячи з принципу оборотності процесу, проведено термодинамічний розрахунок (зміни енергії Гіббса) процесу розчинення ряду сполук. Показана задовільна відповідність розрахованих й експериментальних даних, визначена низка об'єктів, для яких можна використовувати запропоновану концепцію термодинамічної оцінки розчинності.

Проблема прогнозування електрохімічних, термодинамічних та транспортних властивостей рідких іон-молекулярних систем на прикладі такої властивості як електропровідність “об'ємного електроліту” електрохімічних систем була ви-

світлена у доповіді професора О.М.Калугіна (ХНУ). Детально розглянуто електроліти для сучасних і майбутніх літій-іонних акумуляторів, а також перспективи практичного використання систем на основі іонних рідин та апротонних молекулярних розчинників в електрохімічних пристроях. Представлено детальний аналіз існуючих статистико-механічних теорій електропровідності, починаючи з найпростіших моделей у рамках концепції Дебая–Хюккеля–Онзагера та закінчуючи іон-молекулярними квазігратковими теоріями. Запропоновано альтернативний метод теоретичного опису властивостей іон-молекулярних систем — метод молекулярно-динамічного моделювання; проілюстровано можливості та перспективи його використання.

Учебний посібник “Спектроскопія електрохімічного імпедансу електролітичних матеріалів” презентував д.х.н. К.О.Каздобін (ІЗНХ) (співавтор К.Д.Першина), в якому розкрито принципи аналізу спектрів імпедансу для досліджуваних об'єктів. Посібник призначений для студентів хімічних, хіміко-технологічних, медико-біологічних спеціальностей, а також для фахівців, що займаються дослідженнями в області матеріалознавства, медицини та екології.

За матеріалами докторської дисертації К.Д. Першиною (Таврійський національний університет ім. В.І.Вернадського) зроблено повідомлення про закономірності міжфазних Red/Ox процесів у природних системах вода—повітря—мінерал. Робота визнана актуальною і після урахування критичних зауважень може бути рекомендована до захисту.

У загальній дискусії учасники сесії відзначили актуальність тематики, високий рівень представлених доповідей, висловили щире подяку співробітникам Прикарпатського національного університету ім. Василя Стефаника за чітку організацію роботи сесії.

Т.Глушак