

ЕЛЕКТРОХІМІЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ І СИСТЕМ (ЕФМС)

Колбасов Г. Я.¹, Кублановський В. С.¹, Берсірова О. Л.¹, Сахненко М. Д.², **Ведь М. В.²**,
Кунтий О. І.³, Решетняк О. В.⁴, Посудієвський О. Ю.⁵

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, просп. Акад. Палладіна 32/34, Київ 03142, Україна

²Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут» МОН України вул. Кирпичова 2, Харків 61002, Україна

³Національний університет «Львівська політехніка» МОН України, вул. Степана Бандери, 12, Львів 79013, Україна

⁴Львівський національний університет ім. Івана Франка МОН України, вул. Університетська 1, Львів 79000, Україна

⁵Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України, проспект Науки, 31, Київ 03028, Україна

e-mail: kublan@ukr.net

Роботу представлено Інститутом загальної та неорганічної хімії імені В. І. Вернадського Національної академії наук України на здобуття державної премії України в галузі науки та техніки, а саме електрохімічного матеріалознавства. Цикл цих досліджень присвячено роботам зі встановлення фундаментальних наукових положень та розробленню принципів керованого електрохімічного синтезу металічних, оксидних, полімерних, композиційних, гібридних матеріалів із прогнозованими структурою, складом та функціональними властивостями. Створено новітню парадигму процесів електрохімічного синтезу функціональних матеріалів на основі запропонованої теорії розряду-іонізації електрохімічно активних комплексів, законів кореляційного взаємозв'язку функціональних властивостей покриттів із фундаментальними характеристиками і параметрами електрохімічної кінетики. Розроблено новітні підходи інженерії поверхні до електрохімічного синтезу та оброблення матеріалів, що здатні до роботи в екстремальних температурно-силових режимах за одночасного впливу агресивного середовища. Запропоновано інноваційно перспективні технології формування наноматеріалів нового покоління на основі суперсплавів, металоксидних композитів, фоточутливих гетеро- та наноструктур, 2D матеріалів, електропровідних полімерів та їхніх композитів тощо.

Ключові слова: електрохімічний синтез, композити, гібридні матеріали, покриття, структура, функціональні властивості.

ВСТУП. У роки, що передували розбудові самостійної і незалежної України, та за період існування нашої молоді держави було започатковано наукові дослідження у галузі електрохімічного матеріалознавства, які присвячено встановленню фундаментальних наукових положень та розробленню принципів керованого електрохімічного синтезу металічних, оксидних, полімерних, композиційних, гібридних матеріалів із прогнозованими структурою, складом та функціональними властивостями. Такі функціональні матеріали необхідні для електрохімічної енергетики, опти-, нано- та мікроелектроніки, електрохімічного синтезу, їх вже широко використовують у різноманітних системах – сенсорних, електрохромних, електрокаталітичних, фотоелектрохімічних, для антикорозійного захисту, їх потребують практично всі сучасні високотехнологічні виробництва – від виготовлення мініатюрних мікросхем до об'єктів аерокосмічної галузі. Стрімкий технологічний розвиток останніми роками диктує необхідність переходу промисловості до стану повної автоматизації для забезпечення гнучкого керування, адаптованого до потреб конкурентоспроможного ринку, запити якого невпинно змінюються. До того ж зростають вимоги до відповідності сучасних промислових технологій все більш жорстким екологічним та іншим нормам.

Все це потребує створення наукового підґрунтя нових інноваційних технологій [1–10]. Саме тому у полі зору вчених опинився керований електрохімічний дизайн функціональних матеріалів і систем різноманітного призначення, теорія і практика якого склали ідеологію представленої ко-

лективної роботи «Електрохімія функціональних матеріалів і систем» (ЕФМС) [1–5, 7, 9–17].

Цей напрям розвитку української науки і техніки з великим успіхом розвивають вчені-електрохіміки на теренах українських земель від заходу до сходу нашої країни. Паралельно з науковцями Києва, представниками славетних науково-дослідних інститутів Національної академії наук України – Інституту загальної та неорганічної хімії імені В. І. Вернадського та Інституту фізичної хімії імені Л. В. Писаржевського, цією тематикою плідно займалися вчені-освітяни харківської наукової школи з Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут», і львів'яни – з Національного університету «Львівська політехніка» та Львівського національного університету імені Івана Франка.

Роботи, які координувала Наукова Рада НАН України з проблеми «Електрохімія», дали змогу вперше у світовому електрохімічному матеріалознавстві сформулювати та науково обґрунтувати основні принципи керування процесами електроосадження та електрохімічного синтезу, структурою та комплексом функціональних властивостей покриттів металами, сплавами, оксидами металів, композитами, полімерами, що сприяло подальшому розвитку сучасного хімічного матеріалознавства. Успіхи в цьому напрямі досліджень дали можливість розробити та впровадити нові матеріали і технології для їхнього електрохімічного формування, а також для ефективного поверхневого оброблення деталей і виробів та надання їм принципово нових, недосяжних раніше експлуатаційних властивос-

тей. Отримані видатні результати фундаментальних наукових досліджень у царині електрохімічного матеріалознавства здобули міжнародне визнання і сприяли утвердженню високого авторитету вітчизняної науки у світі [1–5, 7, 9, 17–22].

АКТУАЛЬНІСТЬ РОБОТИ. Ми живемо в епоху завершення третьої, цифрової революції, що почалася у 2-й половині минулого століття, на зміну якій вже приходить четверта, нова промислова революція. Основними рисами інформаційної революції є швидкий розвиток інформаційно-комунікаційних технологій, автоматизація та роботизація виробничих процесів. Характерні ознаки Індустрії 4.0 – це повністю автоматизовані виробництва, на яких керування всіма процесами здійснюють у режимі реального часу і з урахуванням мінливих зовнішніх умов. Кіберфізичні системи створюють віртуальні копії об'єктів фізичного світу, контролюють фізичні процеси і приймають децентралізовані рішення. Вони здатні об'єднуватися в одну мережу, взаємодіяти в режимі реального часу, самоналагоджуватися і самонавчатися. Важливу роль відіграють інтернет-технології, що забезпечують комунікації між персоналом та машинами. Підприємства виробляють продукцію відповідно до вимог індивідуального замовника, оптимізуючи собівартість виробництва. Все це відбувається на наших очах і ми намагаємося адаптувати класичну науку і технологію до нових реалій, бо саме за ними майбутнє.

У представлений роботі автори заклали наукове підґрунтя переходу від «Електрохімії функціональних матеріалів і систем» до новітнього стану розвитку, який, за установленю термінологією сьогодення, можна

формулювати як «Електрохімія функціональних матеріалів і систем 4.0» [22–30], для яких характерні наступні ознаки:

- повна відмова від емпіричного пошуку функціональних матеріалів і систем (ФМС) задля розв'язання потреб будь-яких споживачів цільової продукції;

- проектування ФМС за результатами розрахунків із застосуванням сучасних інформаційних технологій, зокрема штучних нейронних мереж, на підґрунті фундаментальних властивостей і атомно-молекулярних характеристик вихідних компонентів;

- активне впровадження в обіг/практику електрохімічних технологій виробництва багатоконпонентних матеріалів і покриттів із реалізацією синергетичних ефектів, що дозволяє підвищувати рівень функціональних властивостей ФМС відносно вихідних матеріалів, їхня ефективність та ресурс виробів;

- широке впровадження в обіг/практику електрохімічних технологій виробництва мультишарових матеріалів і покриттів із метою надання нових властивостей таким субстанціям і створення smart-матеріалів (активні діелектрики, мультифероїки і т. і.) та реалізації ресурсо- і матеріалоощадних технологічних процесів;

- органічний перехід від планування властивостей виробів на мікро- та мезорівні до нанорівня з широким застосуванням обох підходів виробництва таких ФМС – як «знизу – вгору», так і «зверху – вниз» (диспергування оксидів як другої фази електролітичних композитів тощо);

- поступова відмова від застосування монометалевих і монооксидних ФМС на користь композитів – із металевою та/або оксидною матрицями;

– розроблення і впровадження в практику виробництва металоксидних композиційних електролітичних покриттів (КЕП), друга фаза яких є інтермедіатом електродних реакцій, тобто утворюється *in situ* в процесі синтезу, що суттєво підвищує стабільність електролітів та дозволяє керувати складом, а відтак і властивостями цільових продуктів за рахунок варіації параметрів електролізу;

– реалізація новітньої концепції генезису металоксидних систем із метою електрохімічного дизайну функціональних матеріалів шляхом інверсії структурних елементів металоксидних композитів «матриця – друга фаза» за рахунок варіації технологічних засад та інтеграції в єдиному технологічному циклі кількох електрохімічних способів синтезу, а також самоорганізації гетерооксидних композитів;

– створення низки нових фоточутливих наногетероструктур, а також унікальних нанокомпозитів напівпровідників типу $A^{IV}B^{VI}$, оксиду графену і відновленого оксиду графену для перетворення сонячної енергії в електричну та виготовлення на цій основі ефективних фотоелектрохімічних систем для отримання й акумулювання «сонячного» водню.

– електроаналітичне приладобудування та реалізація електрохімічних технологій при створенні чутливих елементів квантових сенсорів для моніторингу довкілля;

– залучення до розв'язання численних проблем оборонного комплексу України, зокрема рециклінгу та утилізації надлишкових та застарілих і небезпечних боеприпасів, підвищення потужності транспортних двигунів та зменшення емісії токсичних газових викидів ДВЗ, створення

активних матеріалів каталітичних нейтралізаторів для облаштування фільтровентиляційних систем стаціонарних і мобільних автотранспортних і бронеоб'єктів і т. і.

– вилучення з обігу токсичних для довкілля компонентів шляхом пошуку і застосування альтернативної заміни матеріалів покриттів і компонентів електролітів із «дружнім» ставленням до довкілля.

Таким чином, роботу присвячено розв'язанню актуальних науково-практичних проблем, серед яких найвагомішими є теоретичні та прикладні аспекти електрохімічного формування та функціонування нових матеріалів і систем, а також з'ясування основних закономірностей їхнього утворення та визначення факторів, які дозволяють цілеспрямовано впливати на наноструктуру, склад та комплекс функціональних властивостей. Отримані результати розширюють міждисциплінарні зв'язки електрохімії з нанонаукою і нанотехнологією в матеріалознавстві, енергетиці, електроніці, сенсоріці, токсикології та багатьох інших галузях.

Висока публікаційна активність переконливо демонструє важливість досліджень електрохімічних методів формування функціональних матеріалів і систем та їхню актуальність у міжнародному науковому співтоваристві. Крім наукової важливості досліджень існує безліч економічних причин для розроблення нових електродних матеріалів для батарей, суперконденсаторів і паливних елементів тощо. Сказане вище повністю підтверджує очевидну важливість і актуальність таких досліджень, а також стосується нових викликів в їхньому розвитку і вдосконаленні. Тому ми можемо з упевненістю прогнозувати довгостроковий розвиток цієї галузі і збільшення попи-

ту досліджень саме електрохімічного функціонального матеріалознавства.

МЕТА РОБОТИ. Роботу спрямовано на розв'язання цілої ланки важливих науково-практичних проблем, що потребувало розроблення узагальненого теоретичного підґрунтя для вдосконалення вже існуючих і створення нових електрохімічних технологій, що будуть відповідати революційним вимогам сьогодення та найближчого майбутнього – концепції керованого електрохімічного синтезу функціональних матеріалів і систем із прогнозованими властивостями, з'ясування механізмів їхнього утворення та виявлення взаємозв'язку між складом, структурними особливостями та властивостями.

Отже, спільна мета представленої роботи – це розроблення теоретичних основ спрямованого синтезу та створення широкого спектру нових конкурентноздатних матеріалів і систем на основі встановлення структурно-функціональних закономірностей їхнього електрохімічного формування.

Основні напрямки досліджень зазначеної роботи стосуються електрохімії як безпосередньо методу синтезу нових матеріалів шляхом їхнього формування (MEMS-технології, темплайтний синтез, нанoeлектрохімія) або електролізу як методу формування функціонального/поліфункціонального шару/шарів на поверхні конструкції-носія, так і дослідження та дизайну електрохімічних властивостей отриманих матеріалів/покривів/плівки/наночасток для забезпечення кінцевому високотехнологічному виробу відповідного функціонального призначення, підвищення його конкурентоздатності.

НАУКОВА НОВИЗНА

Вперше у світовому електрохімічному матеріалознавстві сформульовано загальні принципи вибору складу електролітів, умов електролізу для електрохімічного формування вибраних типів функціональних матеріалів. Проаналізовано та узагальнено основні кореляції між цими параметрами, технологічними характеристиками одержання електрохімічних матеріалів та їхніх функціональних властивостей та принципи проектування за результатами розрахунків із застосуванням сучасних інформаційних технологій на підґрунті фундаментальних властивостей і атомно-молекулярних характеристик вихідних компонентів.

У представленому циклі досліджень на підставі систематичного розвитку теорії макрокінетики розряду-іонізації комплексних сполук, що ґрунтується на закономірностях впливу складу електроліту та режимів електролізу на різноманітні стадії складного процесу електрохімічного синтезу (насамперед, на попередню та наступну хімічні стадії, стадії розряду, масопереносу та електрокристалізації), сформульовано основні принципи утворення електрохімічно активних комплексів.

• Розроблено методологію електрохімічного синтезу функціональних, у тому числі каталітично-активних матеріалів, що базується на розвитку уявлень про вплив електрохімічної кінетики на структурочутливі властивості осадів і прогностичну можливість керування ними із залученням теорії електроактивних комплексів та гіпотези про кореляційний взаємозв'язок функціональних властивостей з фундаментальними кінетичними характеристиками, а саме з будовою та реакційною здатністю

координаційних сполук металів в електроосажденні та електрокаталізі.

- Висунуто, теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено умови стійкого динамічного режиму процесу функціонального електроосадження металів. Показано, що стійкі коливання електрохімічного опору системи мінімальні за струму поляризації в області половини граничного струму і не залежать від природи комплексного іона. Встановлено, що саме за цих умов реалізують найбільш сприятливу енергетику росту граней кристалів для формування чітко визначеної структури металу і формують покриття зі стабільним набором необхідних функціональних характеристик.

- Розроблено методологію ефективного високошвидкісного електрохімічного синтезу мультифункціональних (магнітних, корозійно-стійких і електрокаталітичних) щільних плівок наноструктурованих бінарних і тернарних сплавів M_1M_2 , M_1M_3 , $M_1M_2M_3$ (де M_1 - $3d^{6-8}$ метал родину феруму: Fe, Co, Ni; M_2 - Mo, W; M_3 - Re), з різних типів комплексних водних електролітів із контрольованим складом і відтворюваною структурою. Такі сплави отримали назву «суперсплави» завдяки унікальному спектру цінних фізико-хімічних (корозійних, електрокаталітичних) та функціональних властивостей і призначені для роботи в екстремальних температурно-силових режимах за одночасного впливу агресивного середовища. Наявність ренію у сплаві до того ж водночас підвищує його міцність і пластичність (т. зв. «ренієвий ефект»). Розвинено уявлення про процес сплавоутворення досліджених систем із точки зору створення стабільних d^{10} -електронних конфігурацій атомів Mo, W

і Re за рахунок неспарених $3d$ -електронів металів групи заліза. Найбільш значущий стимулюючий вплив на електрохімічне виділення водню як цільового, конче затребуваного продукту виявлено в разі, коли один із металів має електронну конфігурацію d^4-d^5 , а інший – d^6-d^8 .

- Запропоновано нові принципи і концепцію формування високоефективних селективних електрокаталізаторів із заданими властивостями для електрохімічних пристроїв перетворення енергії та інформації (ХДС, сенсорів, паливних елементів), що полягають у використанні біфункціонального електрокаталізу, який зумовлений дією різних за природою каталітичних центрів, включених в одну структуру, за певного просторового розташування одного щодо іншого: один центр повинен мати нуклеофільну, а інший – електрофільну природу.

- У практику технічного електролізу впроваджено нові уявлення і парадигми формування покриттів багатокомпонентними сплавами і металоксидними композитами за рахунок контрольованого і керованого перебігу процесів в електрохімічних системах, а саме:

- Обґрунтовано новітні підходи інженерії поверхні до оброблення високолегованих сплавів /алюмінію, титану/ при синтезі металоксидних композитів (МОК), за якою електроліз проводять за присутності лігандів, які утворюють комплекси з легуючими компонентами сплавів, що забезпечує одночасний перебіг двох парціальних реакцій: окиснення матриці сплаву з формуванням гомогенного оксидного покриття та іонізацію домішкових елементів з утворенням розчинних сполук.

• Гетерооксидні системи як найефективніші за функціональними властивостями (мікротвердість, електро- і фотокаталітична активність, хімічний опір тощо) синтезують плазмоелектролітним оксидуванням, що дозволяє в одному технологічному процесі гомогенізувати поверхню багатоконпонентних сплавів, створювати розвинену монооксидну матрицю металу-носія та інкорпорувати цільові допанти. Зокрема, при застосуванні таких теплозахисних каталітичних покривів у транспортних двигунах внутрішнього згорання робочий процес перебігає в режимі внутрішньо-циліндрового каталізу, що зменшує викиди оксидів азоту на 10% та оксидів вуглецю – до 18%, а витрати палива – до 4%.

• Запропоновано наносити МОК «металева матриця – нанорозмірний оксид алюмінію» шляхом диспергування товарного оксиду алюмінію в лужному середовищі з отриманням гідрозолу алюмінію, тобто реалізацією процесу «зверху – вниз» та наступним використанням гідрозолу для формування композитного електролітичного покриття за принципом «знизу – вгору».

• Варіативне формування покриттів багатоконпонентними сплавами або композиціями реалізують на підставі гіпотези про інкорпорацію до складу металевої матриці оксидів металів проміжного ступеня окиснення як інтермедіатів електродних реакцій, що утворюються в процесі електролізу, тому синтез МОК відбувається без введення в електроліт другої фази.

• Нанесення тернарних сплавів на основі металів родини феруму і тугоплавких металів (Mo, V, W, Re) є сукупністю спряжених реакцій за участю моно- і білігандних гетероядерних комплексів та ад-атомів

водню і в умовах імпульсного електролізу формування покриття відбувається як електрохімічним відновленням впродовж імпульсу, так і ад-атомами гідрогену впродовж паузи, що дозволяє керувати повнотою відновлення оксидів, а відтак – складом і властивостями МОК варіюванням амплітудно-часових параметрів електролізу.

• Керування елементним, фазовим складом та морфологією МОК найбільш повно можна реалізовувати із застосуванням новітньої наукової концепції генезису металоксидних систем, яка ґрунтується на інверсії природи матриць металоксидних композитів та їхньої самоорганізації.

• Для створення наноламінатних покриттів активними діелектриками контрольованої товщини зі спеціальними фізико-хімічними властивостями застосовано інтегрування двох електрохімічних процесів: плазмоелектролітного оксидування та електрофоретичного осадження, що дозволяє в єдиному технологічному циклі формувати шаруваті покритви сегнетоелектриками і феромагнетиками.

• Вперше як показник каталітичної активності багатоконпонентних електрохімічних сплавів використано різницю енергій зв'язку «метал – елемент», що дало змогу прогнозувати каталітичну активність покриттів у реакціях за участю вуглеводнів із використанням різниці енергій зв'язку «метал – гідроген» і «метал – карбон».

• Як активний матеріал для фотокаталітичних перетворень застосовано гетерооксидні МОК складу $Ti/Ti_nO_m \cdot M_xO_y$ ($M = Zn, Zr, Cu$ тощо), що проявляють синергетичні властивості та залежно від складу на порядок величини пришвидшують реакції перетворення техногенних

емітентів порівняно з індивідуальними оксидними фотокаталізаторами.

- Встановлено закономірності синтезу високопровідних органічних матеріалів, т. зв. «синтетичних металів», діагностику та прогнозування властивостей яких застосовано для керованого синтезу цільових продуктів відповідно до потреб мікроелектроніки.

- Встановлено взаємозв'язок між головними параметрами електрохімічного відновлення металів й основними характеристиками синтезованих дисперсних матеріалів для створення наукових концепцій дизайну металевих і біметалевих наночастинок у колоїдних розчинах і наноструктурованих 2D- і 3D-металевих та біметалевих систем на поверхні, з електрокаталітичними (окиснення спиртів) та напівпровідниковими властивостями.

- Запропоновано електрохімічний синтез колоїдних розчинів наночастинок срібла; осадження наноструктур металів на металеву та кремнієву поверхні у середовищі органічних апротонних розчинників; встановлення каталітичної активності одержаних наноструктурованих матеріалів у відновленні CO_2 .

- Розроблено електрохімічний підхід для одержання функціональних плівок на основі електропровідних полімерів та нанорозмірних допантів для сенсорних масивів та встановлено, що використання електропровідних полімерів із різними механізмами допущення редокс-активних допантів зумовлює можливість їхньої додаткової специфічної взаємодії з молекулами органічних розчинників, що дозволяє створювати сенсорні масиви, здатні селективно розпізнавати пари органічних розчинників різної природи.

- Запропоновано механізм електрохімічного синтезу електропровідних полімерів із системою спряжених π -зв'язків на основі поліаніліну та його похідних, а також розроблено нові підходи щодо отримання їхніх (нано)композитів із частинками/дисперсіями металів, що характерні відтворюваними фізико-хімічними та функціональними властивостями. Показано перспективність застосування таких тонких полімерних/композитних плівок для модифікації електродів сенсорних пристроїв різної природи як каталізаторів електрохімічних синтезів, перспективних адсорбційних матеріалів для видалення йонів важких металів тощо.

- З'ясовано основні закономірності, вплив різноманітних чинників, запропоновано та уточнено механізми процесів за участю електрохімічно генерованих частинок у дублетному стані, що призводять до генерування електрохемілюмінесценції у водних та апротонних розчинах. Сформульовано умови використання електрохемілюмінесценції у електрохімічному препаративному синтезі.

- Із метою пошуку нових перспективних матеріалів для нелінійної оптики та оптоелектроніки, твердотільних електролітів та іонообмінних мембран для хімічних джерел електричної енергії, проведено систематичні дослідження фазових рівноваг у потрійних та почетвірних системах на основі срібла. Показано, що неактиваційний твердофазний синтез деяких магнітних напівпровідників за умов потенціал-визначальних електрохімічних процесів є перспективним методом отримання таких матеріалів за відносно низьких температур (<600 °C), що суттєво розширює перелік

сполук та їхніх твердих розчинів – перспективних матеріалів для спінтроніки.

- Обґрунтовано новітній механохімічний підхід та показано можливість одержання різних функціональних наноструктурованих матеріалів, зокрема електропровідних полімерів різних типів і гібридних нанокомпозитів на основі електропровідних полімерів та оксидів перехідних металів, перевагами яких, як матеріалів катодів літійових акумуляторів, є відсутність у складі кобальту, ефективність синтезу без використання розчинника і відсутність пост-синтетичного очищення, рекордна для оксидів питома ємність, висока стабільність за тривалого циклування заряду-розряду в широкому інтервалі потенціалу, швидка твердотільна дифузія іонів літію; графенів із різним ступенем окиснення, допованих графенів, дихалькогенідів перехідних металів, нітридів бору та вуглецю, германану тощо, які характерні унікальним комплексом функціональних властивостей.

- Розроблено теорію фотостимульованого переносу заряду на напівпровідникових електродах, яка описує механізми протікання фотоелектрохімічних реакцій залежно від параметрів напівпровідників, що задаються умовами синтезу та модифікування поверхні металевими та напівпровідниковими квантовими точками та створення фоточутливих гетеро- та наноструктур. Встановлено кореляцію між фото- та електрокаталітичною активністю і положенням енергетичних зон напівпровідникових електродів, щоб відображає загальну тенденцію у фото- та електрокаталітичних процесах. Синтезовано фоточутливі матеріали для фотоелектрохімічних систем отримання «сонячного» водню.

ПРАКТИЧНА ЗНАЧИМІСТЬ

Створений авторами комплекс теорій процесів електроосадження металів дав змогу розробити та впровадити ефективні методи керування електрохімічними технологічними процесами та визначити головний напрямок науково-технічного прогресу у цій галузі в Україні. Розроблено та впроваджено у промисловість держави ефективні екологічно чисті унікальні технології одержання функціональних матеріалів із заданими властивостями, способи рециклінгу та електровилучення металів, вилучення металів із рудної та вторинної сировини електрохімічними методами.

За умов промислової реалізації запропонованих процесів і технологій доведено можливість цілеспрямованого і прогнозованого керування основними параметрами через: варіювання складу електрохімічних систем шляхом утворення ЕАК та ЕНАК для прискорення чи гальмування відповідних стадій електродних процесів, через зміну параметрів режиму електролізу для забезпечення умов динамічно стійкого формування осадів у вигляді покриттів/плівок або порошків, використання нестационарного імпульсного електролізу, а також через додавання відповідних ПАР, легуючих домішок, розчинних полімерів та інших компонентів електроліту.

На основі цих досліджень розроблено широкий спектр технологій для одержання матеріалів із наперед заданим рівнем функціональних властивостей, методи інтенсифікації процесу електролізу, створення екологічно безпечних технологій та утилізація та знешкодження токсичних відходів виробництва. Розроблено та впроваджено принципово нові безціаністі технології.

Розроблено «зелені» технології з перероблення вторинної сировини (брухту на основі міді та її сплавів, псевдосплавів WC-Ni, відпрацьованих мідь-цинкових каталізаторів, виробничих розчинів) за використання електрохімічних процесів (електролізу та електрохімічної цементації) з одержанням металів і порошків (міді, цинку, срібла), та неорганічних сполук (оксиду міді, мідного купоросу, паравольфрамату амонію).

Розроблено ефективні екологічно сумісні механо-хімічні методи одержання широкого ряду матеріалів. Проведено модифікацію кремнієвої поверхні наночастинками металів (срібла, золота, паладію) електролізом і гальванічним заміщенням з одержанням матеріалів для біосенсорів і кремнієвих нанониток. Створено низку нових високоефективних функціональних наноматеріалів для різноманітних електрохімічних застосувань, серед яких: графені та пост-графенові 2D-матеріали для створення високоефективних електрокаталізаторів виділення водню з води та відновлення кисню, електродів суперконденсаторів, активних компонент електрохімічних сенсорів на біомолекули з близькими редокс-потенціалами; колоїдні розчини наночастинок срібла – прекурсорів антибактеріальних препаратів; сенсорні масиви для селективного визначення присутності в повітрі парів органічних розчинників. Розроблено фотоелектрохімічні системи, які за вартістю отриманого «сонячного» водню в 2,5 рази перевищили відомі системи з використанням твердотільних сонячних панелей та електролізера.

Запропоновано теоретичні засади та розроблено технології, що об'єднані у цій роботі і мають видатне значення як для на-

уки, так і для різних галузей промисловості України.

Автори не обмежилися теоретико-прикладними дослідженнями, створеними функціональними матеріалами, а й розробили різноманітні конструкції електролізерів, вбудованих модулів та програмованих джерел струму для створення гнучких технологій та автоматичних ліній.

На основі розроблених наукових підходів створено нові функціональні матеріали: електро- і фотокаталізатори, гальванічні покриття металами, сплавами, оксидами та композитами, які за фізико-хімічними та експлуатаційними властивостями перевищують відомі світові аналоги.

Представлену роботу виконано на сучасному науковому обладнанні з використанням новітніх підходів до організації досліджень, у т. ч. частину з них було проведено у співпраці з відомими фахівцями провідних закордонних університетів та наукових центрів.

Надано понад 40 актів випробувань та впроваджень результатів роботи «Електрохімія функціональних матеріалів і систем» на багатьох українських і закордонних (Республіка Білорусь) промислових підприємствах. Наукові результати впроваджено у освітній процес різних ЗВО МОН України.

ПУБЛІКАЦІЇ. Колективна робота включає 700 публікацій, серед них 30 монографій (7 – видано за кордоном) та 39 розділів монографій (30 – видано за кордоном), 2 підручники і 34 навчальних посібники (5 – англійські), 500 статей у фахових виданнях (350 – у зарубіжних виданнях).

Загальна кількість посилань на публікації авторів, які представлено в роботі, згідно з даними наукометричної бази Web of

Science складає 1856, h-індекс (індекс Гірша за роботою) дорівнює 21, а i10-індекс становить 52; згідно з даними наукометричної бази Scopus: 2185 / 22 / 71, відповідно; згідно з базою даних Google Scholar: 4903 / 33 / 148.

Новизну та конкурентоспроможність технічних рішень захищено 33 діючими патентами (з них 7 – патенти Казахстану, Китаю, США).

За цією тематикою захищено 8 докторських та 47 кандидатських дисертацій.



Роботу виконано в рамках наукових тем Національної академії наук України та МОН України.

ELECTROCHEMISTRY OF FUNCTIONAL MATERIALS AND SYSTEMS (EFMS)

Kolbasov G. Ya.¹, Kublanovsky V.S.¹, Bersirova O.L.¹, Sakhnenko M.D.², **Ved M.V.², Kuntiy O.I.³, Reshetnyak O.V.⁴, Posudiyevskiy O.Yu.⁵**

¹*V.I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry, 32/34 Akad. Palladin ave, Kyiv, 03142, Ukraine*

²*National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", 2 Kyrpychova street, Kharkiv, 61002, Ukraine*

³*National University "Lviv Polytechnic", 12 Bandera street, Lviv, 79013, Ukraine*

⁴*Ivan Franko National University of Lviv, 1 Universytetska street, Lviv, 79000, Ukraine*

⁵*L.V. Pisarzhevskii Institute of Physical Chemistry, 31, Nauky Ave, Kyiv, 03028, Ukraine*

The work is presented by the V. I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine for the State Prize of Ukraine in the field of science and technology. A new paradigm of the processes of electrochemical synthesis of functional materials has been created on the basis of the proposed theory of discharge-ionization of electrochemically active complexes and the laws of correlation between the functional properties of coatings and the fundamental characteristics and parameters of electrochemical kinetics. New approaches of surface engineering to the electrochemical synthesis and processing of materials that are capable of operating under extreme thermo-mechanical conditions under the simultaneous action of an aggressive medium have been developed. Innovatively promising technologies have been proposed for the formation of nanomaterials of new generation based on superalloys, metal oxide composites, photosensitive hetero- and nanostructures, electrically conductive polymers and their composites, etc. The main research directions in this work concern electrochemistry, both directly the method for the synthesis of new materials and the study and design of the electrochemical properties of materials / coatings / nanoparticles that cannot be obtained by other methods. The aim of the work was to develop the theoretical foundations of directed synthesis and to create a wide range of new competitive materials and systems on the basis of establishing the structural and functional patterns of their electrochemical formation. A number of novel competitive electrochemical materials (electrode and electrolyte materials for electrochemical power sources and supercapacitors, electro- and photocatalysts, sorption and optical materials,

functional coatings, etc.) have been created as a result of the performed research. These materials are used in various fields of science and technology, namely, for alternative power generation, electrochemical power sources, nano- and microelectronics, electrochromic systems, electrocatalysis, ecosensorics, electrochemical synthesis of commercial products, photoelectrochemical systems, corrosion protection.

The number of publications: 700, including 30 monographs (7 of them published abroad) and 39 chapters in collective monographs (30 of them published abroad), 36 textbooks (manuals), and 500 articles (350 of them published in foreign periodicals). The total number of references to the publications of the authors/h-index/i10-index (regarding the whole work) according to the databases is, respectively: Web of Science, 1856/21/52; Scopus, 2185/22/71; Google Scholar, 4903/33/148. The novelty and competitiveness of the technical solutions are protected by 33 valid patents (7 patents of Kazakhstan, China, USA). Eight doctoral dissertations (DSc) and 47 candidate's dissertations (PhD theses) on this subject matter have been defended.

Key words: electrochemical synthesis, composites, hybrid materials, coatings, structure, functional properties.

ЛІТЕРАТУРА

1. Кублановский В. С., Городыский А. В., Белинский В. Н. Концентрационные изменения в приэлектродных слоях в процессе электролиза. Київ: Наукова думка, 1978. 211 с.
2. Костин Н. А., Кублановский В. С., Заблудовский В. А. Импульсный электролиз. Київ: Наукова думка, 1989. 168 с.
3. Костин Н. А., Кублановский В. С., Импульсный электролиз сплавов. Київ: Наукова думка, 1996. 207 с.
4. Кунтий О. І. Електрохімія та морфологія дисперсних металів: монографія. Львів: Вид-во Львівської політехніки, 2008. 208 с.
5. Волков С. В., Ковальчук Є. П., Огенко В. М., Решетняк О. В. Нанохімія, наносистеми, наноматеріали. Київ: НВП "Вид-во "Наукова думка" НАН України, 2008. 424 с.
6. Пивоваров А. А. Санитарно-микробиологическая и гигиеническая оценка водных сред, обработанных холодной плазмой / А. А. Пивоваров, А. В. Кравченко, В. П. Стусь, В. С. Кублановский. Дніпропетровськ: Пороги, 2009. 126 с.
7. Ведь М. В., Сахненко М. Д. Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей : монографія / М. В. Ведь, М. Д. Сахненко. Харків: НТУ «ХПІ», 2010. 272 с.
8. Стусь В. П. Экологически безопасные кислородсодержащие окислители и их роль в защите человека от техногенных и биологических загрязнений / В. П. Стусь, А. В. Кравченко, В. С. Кубла-

- новский, А. Б. Величенко. Дніпропетровськ: ООО «Акцент ПП», 2012. 331 с.
9. Берсірова О., Бык С., Кублановський В. Электроосаждение серебра: монографія. Київ: Медінформ, 2013. 168 с.
 10. Кравченко А. В., Кублановський В. С., Пивоваров А. А., Пустовойтенко В. П. Низкотемпературный плазменный электролиз: теория и практика. Днепропетровск: ООО «Акцент», 2013, 229 с.
 11. Сахненко Н. Д., Ведь М. В. Мониторинг и прогнозирование защитных свойств органических покрытий: монографія. Харьков: НТУ «ХПИ», 2012. 288 с.
 12. Байрачная Т., Ведь М., Сахненко Н. Электролитические сплавы вольфрама. Получение и свойства: монографія. Germany. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2013. 164 с.
 13. Єрмоленко І. Ю., Ведь М. В., Сахненко М. Д. Електрохімічний рециклінг псевдосплавів вольфраму: монографія. Харків: НТУ «ХП», 2014. 190 с.
 14. Сахненко Н. Д., Ведь М. В., Майба М. В. Конверсионные и композиционные покрытия на сплавах титана : монографія. Харків : НТУ «ХП», 2015 . 178 с.
 15. Славкова М. А., Ведь М. В., Сахненко Н. Д. Функциональные покрытия сплавами серебра: монографія. – Х.: НТУ «ХП», 2016. 198 с.
 16. Майба М., Ведь М., Сахненко Н. Функциональные покрытия на сплавах титана. Saarbrücken: Germany. Saarbrücken: LAP Lambert Academic Publishing, 2013. 168 с.
 17. Овчаренко О., Сахненко Н., Ведь М. Наноконпозиционные покрытия на основе меди и никеля: монографія. Germany. Saarbrücken: LAP Lambert Academic Publishing, 2016. 165 с.
 18. Computational and Experimental Analysis of Functional Materials / Oleksandr V. Reshetnyak, Gennady E. Zaikov (Eds.) [Series: AAP Research Notes on Polymer Engineering Science and Technology]. Canada, USA. Toronto, New Jersey: Apple Academic Press, CRC Press (Taylor & Francis Group), 2017. 531 p.
 19. Яр-Мухамедова Г. Ш., Сахненко Н. Д., Ведь М. В. Наноконпозиционные электролитические покрытия с заданными функциональными свойствами: монографія. – Казахстан. Алматы: Казак университеті, 2017. 196 с.
 20. Ненастина Т. А., Сахненко Н. Д., Ведь М. В. Электролитические сплавы палладия в экотехнологиях: монографія. Харків: ФОП «Панов А. Н», 2017. 160 с.
 21. Електрохімічні методи моніторингу деградації матеріалу конструкцій. Технічна діагностика матеріалів конструкцій: фізичні основи, математичні моделі, інформаційне забезпечення: довідниковий посібник у 8 томах / за заг. ред. З. Т. Назарчука. Т. 6: / за ред. В. І. Похмурського // В. І. Похмурський, І. М. Дмитрах, М. С. Хома, О. Т. Цирульник, І. М. Зінь, М. Д. Сахненко, Ю. С. Герасименко. Львів: ПРОСТІР-М, 2017. 302 с.
 22. Каракуркчі Г. В., Ведь М. В., Єрмоленко І. Ю., Сахненко М. Д. Електролітичні покриття сплавами заліза для зміцнення і захисту поверхні: монографія. Харків: НТУ «ХП», 2017. 200 с.
 23. Сахненко Н. Д., Овчаренко О. О., Ведь М. В. Металоксидні наноконпозиції : синтез і властивості : монографія. Харків: ФОП «Бровін О. В.», 2019. 156 с.

24. Karakurkchi H., Ved' M., Yermolenko I., Sakhnenko M. Electrolytic coatings Fe-Mo(W) and Fe-Mo-W, Monograph. Germany. Saarbrücken: LAP VDM Publishing, 2019. 194 p.
25. Єрмоленко І. Ю., Каракуркчі Г. В., Ведь М. В., Сахненко М. Д. Гальванічні покриття тернарними сплавами заліза: формування, властивості: монографія. Харків: ФОП «Бровін О. В.», 2019. 248 с.
26. Електрохімічний синтез металевих наночастинок і нанокompозитів: монографія / О. Кунтий, М. Яцишин, Г. Зозуля, О. Добровецька, О. Решетняк / за ред. О. Кунтого та О. Решетняка. Львів: Видво Львівської політехніки, 2019. 288 с.
27. Каракуркчі Г. В., Сахненко М. Д., Ведь М. В., Майба М. В. Гетерооксидні композиційні покриття на сплавах алюмінію для екотехнологій: монографія. Харків: ФОП «Панов А. М.», 2020. 200 с.
28. Yar-Mukhamedova G.Sh., Sakhnenko N.D., Ved M.V. Nanocomposite electrolytic coatings with defined functional properties. Kazakhstan. Almaty: Kazakh University, 2020. 180 p.
29. Г. Я. Колбасов, А. В. Городыский. Процессы фотостимулированного переноса заряда в системе полупроводник-электролит. Київ: Наукова думка, 1993. 192 с.
30. Є. В. Кузьмінський, Г. Я. Колбасов, Я. Ю. Тевтуль, Н. Б. Голуб. Нетрадиційні електрохімічні системи перетворення енергії. Київ: Академперіодика, 2002. 182 с.

REFERENCES

1. Kublanovskij V.S., Gorodyskij A.V., Belinskij V.N. Koncentracionnye izmeneniya v prielektrodnyh sloyah v processe elektroliza. Kiev: Naukova dumka, 1978. 211 p. [in Russian].
2. Kostin N.A., Kublanovskij V.S., Zabludovskij V.A. Impul'snyj elektroliz. Kiev: Naukova dumka, 1989. 168 p. [in Russian].
3. Kostin N.A., Kublanovskij V.S. Impul'snyj elektroliz splavov. Kiev: Naukova dumka. 1996. 207 p. [in Russian].
4. Kuntiy O.I. Electrochemistry and morphology of disperse metals. Lviv: Publishing House of Lviv Polytechnic National University, 2008. 208 p. [in Ukrainian].
5. Volkov S.V., Kovalchuk E.P., Ogenko V.M., Reshetnyak O.V. Nanohimiya, nanosistemi, nanomateriali. Kyiv: NVP "Vydavnytstvo "Naukova dumka" NAN Ukrainy, 2008. 424 p. [in Ukrainian].
6. Pivovarov A.A., Kravchenko A.V., Stus' V.P., Kublanovskij V.S. Sanitarno-mikrobiologicheskaya i gigienicheskaya ocenka vodnyh sred, obrabotannyh holodnoj plazmoj. Dnepropetrovsk: Porogi, 2009. 126 p. [in Russian].
7. Ved' M. V., Sakhnenko M. D. Katalitichni ta zahisni pokrittya splavami i skladnimi oksidami: elektrohimichnij sintez, prognozuvannya vlastivostej. Harkiv: NTU «HPI», 2010. 272 p. [in Ukrainian].
8. Stus' V.P. Ekologicheskii bezopasnye kislorodsoderzhashchie oksisliteli i ih rol' v zashchite cheloveka ot tekhnogennyh i biologicheskikh zagryaznenij. Dnepropetrovsk: ООО «Akcent PP», 2012. 331 p. [in Russian].
9. Bersirova O., Byk S., Kublanovskij V., Ele-

- ktroosazhdenie serebra. Kiev: Medinform, 2013. 168p. [in Russian].
10. Kravchenko A.V., Kublanovskij V.S., Pivovarov A.A., Pustovojtenko V.P. Nizkotemperaturnyj plazmennij elektroliz: teoriya i praktika. Dnepropetrovsk: ООО «Akcent PP», 2013. 229 p. [in Russian].
 11. Sahnenko N. D., Ved' M. V. Monitoring i prognozirovanie zashchitnyh svojstv organicheskikh pokrytij. Har'kov: NTU «HPI», 2012. 288 p. [in Russian].
 12. Bajrachnaya T., Ved' M., Sahnenko N. Elektroliticheskie splavy vol'frama. Poluchenie i svojstva. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2013. 164 p. [in Russian].
 13. Ermolenko I.YU., Ved' M.V., Sahnenko M. D. Elektrohimičnij recikling psevdosplaviv vol'framu. Harkiv: NTU «HPI», 2014. 190p. [in Ukrainian].
 14. Sahnenko N.D., Ved' M.V., Majba M.V. Konversionnye i kompozicionnye pokrytiya na splavah titana. Har'kov: NTU «HPI», 2015. 178 p. [in Russian].
 15. Slavkova M.A., Ved' M.V., Sahnenko N.D. Funkcional'nye pokrytiya splavami serebra. Har'kov: NTU «HPI», 2016. 198 p. [in Russian].
 16. Majba M., Ved' M., Sahnenko N. Funkcional'nye pokrytiya na splavah titana. Saarbrücken : LAP Lambert Academic Publishing, 2013. 168 p.
 17. Ovcharenko O., Sahnenko N., Ved' M. Nanokompozicionnye pokrytiya na osnove medi i nikelya. Saarbrücken: LAP Lambert Academic Publishing, 2016. 165 p. [in Russian].
 18. Reshetnyak O. V., Zaikov G. E. Computational and Experimental Analysis of Functional Materials [Series: AAP Research Notes on Polymer Engineering Science and Technology]. Toronto, New Jersey: Apple Academic Press, CRC Press (Taylor & Francis Group), 2017. 531 p.
 19. YAr-Muhamedova G.SH., Sahnenko N.D., Ved' M.V. Hanokompozicionnye elektroliticheskie pokrytiya s zadannymi funkcional'nymi svojstvami: monografiya. Almaty: Kazak universiteti, 2017. 196 p. [in Russian].
 20. Nenastina T.A., Sahnenko N.D., Ved' M.V. Elektroliticheskie splavy palladiya v ekotekhnologiyah: monografiya. Har'kov: FOP «Panov A.N», 2017. 160 p. [in Russian].
 21. Nazarchuk Z.T. Elektrohimični metodi monitoringu degradacii materialu konstrukcij. Tekhnichna diagnostika materialiv konstrukcij: fizichni osnovi, matematični modeli, informacijne zabezpečennya: Dovidnikovij posibnik u 8 tomah. L'viv: PROSTIR-M, 2017. 302 p. [in Ukrainian].
 22. Karakurkchi G.V., Ved' M.V., Ermolenko I.YU., Sahnenko M.D. Elektrolitični pokrytiya splavami zaliza dlya zmicnennya i zahistu poverhni: monografiya. Harkiv: NTU«HPI», 2017. 200 p. [in Ukrainian].
 23. Sahnenko N.D., Ovcharenko O.O., Ved' M.V. Metaloksidni nanokompoziti: sintez i vlastivosti. Harkiv: FOP «Brovin O.V»., 2019. 156 p. [in Ukrainian].
 24. Karakurkchi H., Ved' M., Yermolenko I., Sakhnenko M. Electrolytic coatings Fe-Mo(W) and Fe-Mo-W. Germany, Saarbrücken: LAP VDM Publishing, 2019. 194 p.
 25. Ermolenko I.YU., Karakurkchi G.V., Ved' M.V., Sahnenko M.D. Gal'vanichni pokrytiya ternarnimi splavami zaliza:

- formuvannya, vlastivosti. Harkiv: FOP «Brovin O.V.», 2019. 248 p. [in Ukrainian].
26. Kuntiyi O., Yatsyshyn M., Zozulia G., Dobrovetska O., Reshetnyak O. Electrochemical synthesis of metal nanoparticles and nanocomposites. Lviv: Lviv Polytechnic Publishing House, 2019. 288 p. [in Ukrainian].
27. Karakurkchi G.V., Sahnenko M.D., Ved' M.V., Majba M.V. Geterooksidni kompozicijni pokrittya na splavah alyuminiyu dlya ekotekhnologi. Harkiv: FOP "Panov A.M.", 2020. 200 p. [in Ukrainian].
28. Yar-Mukhamedova G.Sh., Sakhnenko N.D., Ved M.V. Nanocomposite electrolytic coatings with defined functional properties. Almaty: Kazakh University, 2020. 180 p. [in Ukrainian].
29. Kolbasov G.YA., Gorodyskij A. V. Processy fotostimulirovannogo perenosa zaryada v sisteme poluprovodnik-elektrolit. Kyiv: Naukova dumka, 1993. 192 p. [in Ukrainian].
30. Kuz'mins'kij E.V., Kolbasov G.YA., Tevtul' YA.YU., Golub N.B.. Netradicijni elektrohimični sistemi peretvorennya energii. Kyiv: Akadempriodyka, 2002. 182 p. [in Ukrainian].

Стаття надійшла 21.04.2021.