
ZAHRADA

JAKÉ JSOU PERSPEKTIVY ELEKTROCHEMIE?

KAREL MICKA

*Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského, v.v.i., Dolejškova 3,
182 23 Praha 8*

Došlo 10.7.08, přijato 11.8.08.

Klíčová slova: elektrochemie

Mám pocit, že bychom se spíše měli ptát, jaké jsou perspektivy přírodních věd či dokonce vědy vůbec. Co nutí některé lidi, aby báдали, aby se ptali po původu nebo příčinách věcí a jevů? Je to v podstatě neukojitelná zvědavost či (v lepším smyslu) zvědavost, která se vine celými lidskými dějinami již od Adama a Evy, a kterou nám krásně vylíčil J. W. Goethe ve svém Faustovi. Zatímco však Faust ve svém prologu dochází k trpkému závěru „Je nemožné bychom cokoliv znali – tím hořem se mi srdce spálí!“, moderní člověk si na to řekne „Snad, ale je možné, abychom stále a neúnavně báдали!“ Každý má svou pravdu. Na vědě je také krásné to, že (jak zpívali V+W) „Nikdo nikdy nic nemá mít za definitivní!“ A třebaže s každým pokrokem vědy se nám obzor stále více rozšiřuje a tím ovšem i vzdaluje, neodradí nás to od dalšího bádání. To může u vědců vést až k posedlosti.

Skvělý je bonmot významného amerického astronoma Edwina P. Hubblea u příležitosti uvedení do provozu obřího dalekohledu s průměrem zrcadla pět metrů na Mount Palomaru v Kalifornii (1948). Na otázku novinářů „co očekáváte, že naleznete pomocí pětimetrového dalekohledu?“ vyjmul z úst svou oblíbenou dýmku a pravil lakonicky „Doufáme, že nalezneme něco, co jsme neočekávali“. (Hubble byl známý svým objevem závislosti únikové rychlosti hvězd a mlhovin na vzdálenosti, která vedla k modelu rozpínajícího se vesmíru.) Přirozeně by nemělo smyslu ptát se po návratnosti obrovské finanční investice. V podobných případech jde spíše o vědeckou resp. morální prestiž národa. Zároveň se názorně ukazuje, co zmůže zvědavost nadaných jedinců, když získají pro své myšlenky bohaté sponzory. Že tu je vždycky riziko, že mecenáši poskytnou své peníze na podporu vědeckých projektů, které se po čase ukáží jako neplodné či dokonce neseriózní, to je pochopitelné, je v tom nevypočitatelný lidský faktor. Osobně jsem přesvědčen, že vědecká práce je podmíněna entusiasmem, pílí a poctivostí vědě oddaných lidí,

kterí prostě dělají to, co je baví; a jak víme, mohou se přitom i mýlit. Absolventů vysokých škol s těmito tak potřebnými vlastnostmi je poměrně dost. Na životním příběhu jednoho z nich si ukážeme, jak asi mohou vypadat zážitky elektrochemika.

Pana Peška zaujala chemie během studií na reálném gymnáziu. Fascinovala ho možnost sledovat přeměny jedné hmoty ve druhou. Dodatečně si oblíbil i fyziku a matematiku. Profesorka chemie posléze doporučila jeho otci, aby syn šel studovat na univerzitu. Přihlásil se tedy na přírodovědeckou (tehdy matematicko-fyzikální) fakultu. Člen přijímací komise, který byl fyzik, se ho zeptal, co by ho nejvíce zajímalo. Mladík odpověděl, že elektrochemie. (Již dříve dělal doma pokusy s elektrolyzou a s galvanickými články.) Examinátor se mu to snažil rozmluvit, že to není příliš zajímavé, zabývat se baterkami. Pešek však trval na svém, aniž tušil, co se na něj chystá, že už je rozhodnuto. Psal se rok 1949 bolševické totality, prof. Heyrovský měl na Albertově pouze skromnou laboratoř, na každého se dělaly kádrové posudky, které rozhodovaly o přijetí do zaměstnání, a nic nebylo jisté.

Asi po měsíci přišel poštou posudek přijímací komise. Přihlášku do studia zamítli pro „podprůměrné znalosti obecné, málo uspokojivé znalosti ze zvolených studijních oborů, a záporný posudek maturitní komise“. Peškova smůla byla mimo jiné v tom, že byl „buržoazního původu“. Teď šlo o všechno. Hledala se pomoc, napsalo se odvolání. Nakonec ho přece jen přijali. Brzy byly jeho znalosti a schopnosti rozpoznány a oceněny – velkou část probírané látky znal už předem. Když se v pátém semestru specializoval na fyzikální chemii, zapsal si přednášky prof. Brdičky a Heyrovského. V sedmém semestru začal dělat diplomovou práci na téma polarografie vanadu a koncem osmého semestru mu prof. Heyrovský nabídl místo ve svém novém ústavu. Cesta byla volná – měl zelenou!

Teď měl Pešek ukázat, co v něm vězí. Ač se říká, že každý začátek je těžký, mladým lidem to tak nepřipadá. Jeho vedoucí mu dal za úkol stanovit půlvlnový potenciál zinku extrapolovaný na nulovou iontovou sílu s přesností na jeden milivolt. Bylo tedy nutno měřit polarografické vlny bod po bodu a zapisovat na milimetrový papír s přesností na půl mm (což odpovídalo 1 mV), polarograf se musel několikrát denně kalibrovat pomocí normálního Westonova článku a každé měření se muselo opakovat. Práce s koncentračními závislostmi na chlorečnanu a iontech zinku zabrala několik měsíců a byla z toho publikace. Přesné měření Peška bavilo. Když mu však napadlo měřit závislost půlvlnového potenciálu $E_{1/2}$ na průtokové rychlosti m rtuti v kapiláře, zjistil nesouhlas s přesnou teorií Kouteckého. Posun $E_{1/2}$ s rostoucí m k pozitivnějším potenciálům byl asi třikrát větší, než podle teorie. Peškův smysl pro detaily byl rázem vzbuzen. Opatřil si aparaturu na pozorování kapky rtuti mikroskopem a do roztoku při-

dal něco málo aktivního uhlí (tzv. karborafinu), aby mohl pozorovat pohyby u kapky. Tušení ho nezklamalo: při rostoucím m docházelo k stále čilejším pohybům roztoku u povrchu kapkové elektrody. Tedy uvnitř kapky se amalgam zinku promíchával a tím jeho koncentrace u povrchu klesala, což způsobovalo pozorovaný posun hodnoty $E_{1/2}$. Nepřímým důkazem bylo to, že u redox systému železa v oxalátu žádný takový posun nenastával – nebyl přítomen amalgam.

Blížilo se však ještě větší překvapení. Když Pešek seděl u polarografu a nechal roztok se suspenzí karborafinu probublávat dusíkem kvůli odstranění kyslíku, ponechal proudový okruh zapnutý při nulovém vloženém potenciálu, kdy obvykle žádný proud neprotékal. Náhodou mu napadlo podívat se na světelný index zrcátkového galvanometru a všiml si zvláštního záchvěvu, který se po malé chvíli opakoval. Byly to nepatrné proudové impulsy, způsobené dotykem částic karborafinu s kapkovou elektrodou. Ty vznikaly pouze při bublání roztoku; a když se zapnula registrace, vznikl polarogram ve tvaru nepravidelné křivky s maximem okolo -1 V proti kalomelové elektrodě. Několik let po Peškově přijetí do zaměstnání se objevilo něco, co nikdo nečekal. Nový jev zaujal posléze i prof. Heyrovského. Jak se brzy ukázalo, podobné, ale lépe reprodukovatelné efekty skýtaly též suspenze dalších látek, jako oxidů nebo sulfidů některých kovů, nejlépe v prostředí chloridu amonného, které bránilo růstu pH u kapky. Publikace výsledků měly ohlas v zahraničí. Našli se spolupracovníci a práce se protáhly až do začátku šedesátých let.

Objevily se však nové perspektivy. Hlad po dostupných zdrojích elektrické energie vzbudil ve světě zájem o výzkum palivových galvanických článků – sen starých elektrochemiků. Z Heyrovského ústavu se odštěpila skupina, která měla tuto problematiku řešit. Byl to úkol veliký. V Hostivaři se našly místnosti pro nové laboratoře a mechanickou dílnu v areálu filmových ateliérů. Pešek jako teoretik se zálibou v matematice byl přijat do této skupiny. Práce se mu slušně dařila. V té době se však objevila skutečně nová problematika v podobě elektrochemie polovodičů. Na stipendium Humboldtovy nadace a doporučení vedoucího hostivařské skupiny prof. Koryty se tedy Pešek vypravil na dlouhodobou stáž do Mnichova na technickou univerzitu, aby si rozšířil své znalosti. Rok a dva měsíce pilné práce vydaly na dvě publikace o elektrochemickém chování polovodičového oxidu zinečnatého, nicméně po návratu domů bylo třeba pokračovat v problematice zdrojů proudu; na zařízení nové laboratoře nebyly vhodné podmínky.

Svémi pracemi na teorii porézních elektrod přispíval Pešek k vývoji laboratorních palivových článků na vodík a kyslík a později i k vývoji zlepšených alkalických akumulátorů typu Ni-Cd a Ni-Fe. Byla mu proto koncem šedesátých let nabídnuta spolupráce s ústavem anorganické technologie VŠCHT. Ta nakonec vedla k zdokonalené teorii olověných a alkalických akumulátorů. Jeho práce stačily podle prof. Koryty na doktorskou disertaci, ale pro personální či politickou atmosféru v ústavu nemohl na obhajobu pomýšlet. Chuť do práce si však ne-

nechal vzít. Čas tedy plynul dále a začátkem 80. let mu byla nabídnuta spolupráce s katedrou elektrotechnologie VUT v Brně na výzkumu olověných akumulátorů. Tak se ocitnul před životní křížovatkou.

Je nutno poznamenat, že tehdy nikdo v oddělení zdrojů proudu v Hostivaři nevěřil, že by další výzkum olověných akumulátorů měl ještě nějaký smysl. V popředí zájmu byly jiné zdroje, hlavně alkalické akumulátory a lithiové články. Víra v praktické uplatnění palivových článků byla silně otřesena. Hledaly se příležitostné zahraniční spolupráce. V Budapešti byl zájem o nový typ železné elektrody (plastem pojené) a v Petrohradě se vylepšovaly malé hermeticky uzavřené akumulátory, což bylo zajímavé kvůli zahraničním stykům resp. cestám. Zatím se v Brně měřily odpory elektrod klasických olověných akumulátorů, což vypadalo jako samoúčelné hraní. Po setkání s příslušnými pracovníky však Pešek projevil zájem. Instinktivně vycítil příležitost, snad proto, že měl zálibu v detailech.

Jak se v nejbližších letech ukázalo, bylo to šťastné rozhodnutí. Zpočátku bylo ovšem nutno vypracovat lepší metodiku měření, což komerční olověné mřížky neumožňovaly. Vyvinuly se proto laboratorní mřížky ve tvaru systému rovnoběžných izolovaných žeber. Bylo dále nutno objasnit anomální jevy, jako závislosti odporů na čas a na způsobu přípravy vzorku. Konečně zbývala dosud nevyřešená otázka, jak změřit odpor mezi aktivní hmotou a mřížkou (kolektorem proudu), což bylo v popředí zájmu techniků, resp. výrobců. Pešek vypracoval vhodnou metodu, založenou na použití kolektoru z rovnoběžných izolovaných žeber a počítače on line. Postupně vycházely publikace a jeden člen brněnské skupiny navštívil konferenci o akumulátorech v Nice (1992), kde se setkal s představiteli americké organizace ALABC (Advanced Lead-Acid Battery Consortium). Ti o novou metodu měření projevíli zájem. Pešek s brněnskými kolegy se samozřejmě nabídky na spolupráci, finančně dobře honorovanou, ihned chytili. Dále už to znamenalo pilně pracovat, psát výzkumné zprávy a navštěvovat zahraniční konference. To mu vydrželo až do pokročilého věku. Náplň práce znamenala v podstatě vývoj olověných akumulátorů pro elektrická a později hybridní elektrická vozidla. Vědy (totiž té akademické) v tom bylo poměrně málo, ale mělo to praktický smysl a navíc určitý společenský význam.

V současné době se značně oživil výzkum palivových galvanických článků a publikací přibývá velmi rychle (např. Journal of Power Sources, který vychází dvakrát měsíčně, obsahuje někdy i přes 100 prací, většinou o palivových člancích), takže je prakticky nemožné je všechny sledovat. Do výzkumu se zapojily výzkumné organizace v Japonsku, v Číně a dalších zemích s nasazením velkých finančních i personálních prostředků. Značný podíl v těchto publikacích má elektrochemie polovodičů, která ostatně zasahuje svými výsledky do nejrůznějších vědních oborů a oblastí techniky. U palivových článků jde o elektrolyty resp. membrány z polovodičových organických polymerů (hlavně PEMFC – proton exchange membrane fuel cells) – dále jsou známy zobrazovací jednotky z tekutých

krystalů, v širším smyslu pak stále se rozšiřující aplikace polovodivého oxidu titaničitého. Souvisejícím oborem je též výzkum pevných elektrolytů pro vysokoteplotní palivové články (SOFC – solid oxide fuel cells) a konečně výzkum solárních článků. Nejmladšího data jsou bioelektrochemické palivové články, využívající produktů rozkladné činnosti mikroorganismů.

V posledních desetiletích nabývá na významu ochrana životního prostředí. Elektrochemie zde přispívá k řešení dílčích problémů jako je studium mechanismu a rychlosti environmentálně významných procesů, monitorování polutantů, jakož i degradace toxických sloučenin. Např. pro čištění vody byly navrženy reaktory založené na fotoelektrochemických účincích oxidu titaničitého.

Poměrně mladý obor je bioelektrochemie (resp. biofyzika), která vyšetřuje biologické systémy včetně DNA pomocí elektrochemických metod. Stojí za zmínku, že zde bylo využito i klasické polarografie. Snad se zde jeví možnost lékařské diagnostiky.

Svým ilustrativním vyprávěním jsem chtěl objasnit, jak křivolaká může být cesta, po které se vědec vydává. Snaha nastínit perspektivy nějakého vědního oboru, který je – jako všechno – ve vývoji, je komplikována tím, že v průběhu desítek let se mohou některé cesty opustit jako nevýhodné a nové mohou být nějakým šťastným objevem vytvořeny. Všechno záleží na lidech. Kdysi v mládí jsem četl, jaký byl Edisonův recept na úspěch: „Tři lžičky štěstí, koflík nadání a 500 kg železné píle a vytrvalosti, to se všechno náležitě promíchá a pak se to využívá, a to je všechno.“

K. Micka (*J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Prague*): **What Are the Outlooks of Electrochemistry?**

A short characteristic of the trends that stimulate the development of natural sciences in general and electrochemistry in particular.