

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 621.794.42:546.56

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНЕРГЕТИКИ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ–ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЧАСТИЦ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ*

© 2010 В. И. Ларин, Е. А. Самойлов¹, С. А. Шаповалов

Рассмотрено развитие метода электротермографии в исследовании температурных эффектов на границе электрод — раствор для различных электрохимических систем. Показано, что применение современных конструктивных элементов, в частности измерительных датчиков, наряду с привлечением расчетных методов квантовой химии открывает новые возможности в определении энергетики и механизмов электрохимических реакций.

Ключевые слова: электрохимия, температурные эффекты, электрод, электроосаждение, электро-растворение, тепловой эффект.

Электрохимические реакции, происходящие на границе электрод — раствор, сопровождаются рядом физико-химических процессов, в том числе комплексообразования, ассоциации и агрегации электроноактивных частиц, массо- и теплообмена. Энергетика электрохимического процесса (элементарной стадии) зачастую такова, что вызывает существенное изменение температуры в зоне реакции — приэлектродном слое. При этом температура, регистрируемая на поверхности электрода, может значительно отличаться от температуры в объеме электролита. Следует отметить, что термостатирование электрохимической ячейки или интенсивное перемешивание электролита не в состоянии нивелировать температурный градиент в приэлектродном слое. Между тем, знание истинной температуры в зоне реакции, ее изменения необходимо для выяснения химического состава образующихся частиц (фаз), для установления механизма редокс превращений и возможности осуществлять электрохимический процесс в нужном направлении. В свою очередь, это важно при создании электрохимических систем преобразования энергии, новых устройств хемотроники и микроэлектроники.

Значимый параметр — скорость электрохимической реакции, v . В общем случае, в условиях непостоянства абсолютной температуры (T) электрохимической ячейки, v связано с T известным соотношением Аррениуса: $v = A \cdot e(-E_a \cdot R^{-1} \cdot T^{-1})$, где A — предэкспоненциальный множитель, не зависящий от T , E_a — энергия активации рассматриваемой реакции, R — универсальная газовая постоянная. Следует подчеркнуть, что применительно к процессам, происходящим на границе раздела фаз, т.е. на электроде, величина T — это температура, соответствующая зоне реакции, т.е. фактически температура межфазной границы $T_{гр}$. Как показывает рассмотрение экспериментальных данных, величина $T_{гр}$ отличается от объемной температуры $T_{об}$. Разность $T_{гр} - T_{об} = \Delta T$ составляет несколько градусов, но в отдельных случаях может быть больше. Так, высокие значения ΔT обнаружены для процесса электролиза 0,005–0,5 моль/л растворов $CdSO_4$: 10–15° на катоде и 20–25° на аноде [2]. Нет необходимости доказывать, что небольшое возрастание $T_{гр}$ влечет существенное увеличение v , т.е. весомо влияет на кинетику электрохимического процесса. В свою очередь, рост ΔT может существенно отражаться на эффективности функционирования гальванического элемента (что связано также с величиной E_a), или в общем случае — на работоспособности электрохимического устройства, на структурно-механических свойствах гальванических покрытий и т.п.

Мощность теплового потока W на межфазной границе находится в линейной зависимости от поляризации электрода η с учетом коэффициента Пельтье Π : $W = I \cdot (\Pi + \eta)$, где I — ток, проходящий через межфазную границу. Значение величины Π , зависящей от природы электрохимического процесса, может быть определено путем экстраполяции W на нулевое значение поляри-

* По материалам доклада Международной конференции «Современные проблемы физической химии и электрохимии растворов», г. Харьков, 1–4 декабря 2009 г. [1].

¹ Докладчик; все авторы — Научно-исследовательский институт химии при Харьковском национальном университете имени В. Н. Каразина.

зации, т.е. при $I \rightarrow 0$. В условиях, близких к равновесным, Π определяет обратимое поглощение (или выделение) теплоты и вносит основной вклад в величину W . Наоборот, в неравновесных условиях определяющий вклад в W вносит η , характеризующий необратимое выделение теплоты. В стационарном режиме W на межфазной границе определяется величиной теплопередачи в направлении от поверхности электрода (зоны реакции) к объему раствора. В этих условиях $W \cdot T^{-1} = \Pi + \eta = k_q \cdot \Delta T$, где k_q — коэффициент теплоотдачи от поверхности электрода в раствор при конвективном теплообмене. В соответствии с классическими представлениями, величина Π не должна зависеть от материала электрода. Однако в ряде работ, например, для катодной реакции выделения водорода [3], показано, что Π принимает неодинаковые значения. Постоянство Π соблюдается при разряде ионов водорода на ртутном, свинцовом, оловянном и кадмиевом электродах (1,55, 1,59, 1,60, 1,64 В, соответственно; 293 К; использовались водные растворы HCl и H₂SO₄), где лимитирующей стадией является электрохимическая стадия Фольмера (первая стадия $H^+(\text{раствор}) + e \rightarrow H_{\text{адс}}$). Разряд ионов H^+ на электродах из других, более электроположительных, металлов (платина, медь, серебро) протекает замедленно по механизму Гейровского или Тафеля (лимитирующая стадия $H_{\text{адс}} \rightarrow \frac{1}{2}H_2$). Высказано предположение, что при проведении эксперимента, вследствие замедленного протекания второй стадии, стационарного состояния системы не достигалось. Поэтому измеряемый на электроде тепловой эффект являлся лишь частью общего; он определялся разностью между парциальной энтропией адсорбированного атома водорода, зависящей от материала электрода, и перенесенной энтропией иона водорода [4]. Этим и обусловлено что значения Π на платиновом (0,06 В), медном (0,92 В) и серебряном (1,04 В) электродах существенно отличаются от вышеприведенных. Эти данные подчеркивают тот факт, что трактовка определяемых значений ΔT и энергетики даже самого простого электрохимического процесса напрямую связана со знанием его элементарных стадий.

Изучение температурных эффектов на межфазной границе приобрело повышенный интерес в связи с разработкой структурных элементов химических источников тока (термоэлементов) [5–9], в особенности литиевых [10–18], а также в использовании электрохимических систем как составляющих преобразователей солнечной энергии [19–27].

Так, созданы термоэлементы на основе макрогетероциклических соединений меди [28, 29]. На суммарные удельные энергетические характеристики катодных материалов на основе макрогетероциклических комплексов оказывает существенное влияние тип комплексообразующего лиганда. Увеличение в лиганде числа кратных (двойных, ароматических) связей, отсутствие алифатических заместителей в боковых цепях и повышение степени окисления центрального координирующего иона металла способствует достижению максимальных удельных энергетических характеристик [30, 31]. Благодаря тому, что ион металла прочно связан с лигандом, в таких системах возможно применение в качестве инертных электродов сравнительно недорогих цветных металлов (наиболее изучены термоэлектрические свойства редокс-пар на основе тетраазомакроциклических, фенантролиновых и дипиридилных комплексов меди) [29, 32]. Рабочий диапазон температур таких гальванических термоэлементов составляет 280–370 К. Использование редокс-пар с неводным электролитом (ацетонитрил, диметилсульфоксид, диметилформамид) позволило еще более расширить диапазон рабочих температур (до 230–470 К).

При решении задач прямого преобразования тепловой энергии в электрическую могут оказаться перспективными электрохимические системы на основе расплавов солей. В ионных расплавах плотности токов и скорости токообразующих процессов, существенно выше, чем в растворах. Это способствует улучшению ряда характеристик энергопреобразующих устройств, в частности, удельной мощности. Изучение свойств таких систем показало [33–35], что они могут быть условно разделены на две группы: 1) щелочные, щелочноземельные и редкоземельные металлы в расплавах своих солей; 2) «неметаллические» расплавы металлов (расплавы остальных металлов). Первая группа лучше описывается теорией ионно-электронной жидкости, а вторая — теорией образования интермедиатов (соединений низшей валентности).

Результаты экспериментальных исследований различных классов электрохимических систем [28, 33] послужили основой разработки электродных материалов и устройств, сложных электролитов, жидких термоэлектрических материалов, энергоемких источников тока. Попутно отметим, что для химического (бестокового) осаждения металлов на металлические подложки

и формирования интерметаллидных фаз и сплавов [36–38] температурный фактор также играет существенную роль.

Наиболее полную информацию о тепловых эффектах на межфазной границе дает сочетание электрохимических методов исследования кинетики электродных процессов (хроновольтамперометрия, гальваностатического разряда, кулонометрия, циклическая вольтамперометрия) с физико-химическими методами (ЭПР и ИК-спектроскопия) и химическим анализом. Примерами этого являются работы, посвященные теории и практике совместного электроосаждения металлов и сплавов. Электрохимически полученные сплавы зачастую имеют значительно лучшие, чем чистые металлы, функциональные характеристики: износостойкость, твердость, коррозионную устойчивость [39]. Например, хром, имеющий сходные с молибденом и вольфрамом свойства, выделяется из водных растворов с небольшим выходом по току [40]. Молибден и вольфрам также не удается индивидуально получить в компактном виде из водных растворов, а с металлами триады железа они электролитически осаждаются [41, 42]. При этом температура катодного процесса существенно влияет на выход по току, структуру электроосажденных покрытий и их физико-механические свойства. Отмечено [42, 43], что уменьшение температуры поверхности вследствие использования струйного хромирования или электроосаждения при наличии потока электролита позволяет осуществлять высокоскоростное хромирование.

В системах с высокоскоростными электрохимическими процессами размерной обработки металлов, протекающими при больших перенапряжениях, имеется обратная связь между электродной кинетикой и теплопередачей: ток высокой плотности способствует разогреву поверхности электрода. Это, в свою очередь, вызывает возрастание тока [44, 45]. Такие обстоятельства, несомненно, требуют учета тепловых эффектов. В работах [46–53] исследованы «стационарные тепловые эффекты» на границе раздела электрод — электролит, а также процессы тепловыделения и распределения поверхностных температур [46, 47, 54–56]. Отдельно [57–62] рассмотрено явление электрорастворения при высоких плотностях тока, особенно влияние поверхностного тепловыделения на кинетику процесса. Прямые измерения показали существенное отличие поверхностной температуры от объемной. Исследования высокоскоростных электрохимических процессов выявили взаимное влияние эффектов теплопереноса и электродной кинетики в неравновесных электрохимических системах.

От термокинетических явлений, следствием которых является отличие температуры поверхности электрода от объемной, зависят свойства границы раздела и приграничных поверхностных слоёв (вязкость, электропроводность, растворимость, коэффициенты диффузии и т.д.), а также их структура и константы скоростей анодной и катодной электрохимических реакций. Так, температурный режим оказывает существенное влияние на процессы электродной активации и пассивации [63–67]. Кроме того, тепловые эффекты искажают гидродинамические поля, приэлектродные профили концентраций и электрического потенциала и тем самым воздействуют на локальную плотность тока на электроде [68–72].

Одной из основных задач электрохимической кинетики является определение скорости гетерогенной реакции, которая протекает на поверхности электрода, как функции поверхностных концентраций всех частиц, вступающих в реакцию, а также температуры.

Следует подчеркнуть роль поверхностной электродной температуры в процессах электроосаждения металлических сплавов. Чаще всего образование металлической фазы происходит через поверхностную пленку. Ее природа определяет скорость осаждения, состав и свойства осажденного слоя. Именно такие случаи представляют собой, например, процессы хромирования, электроосаждения металлов группы железа с молибденом и вольфрамом [40, 73–76].

В серии работ [77–83] представлены результаты влияния температуры (поверхностной и объемной) на скорость осаждения, состав и структуру катодно получаемых сплавов кобальт — вольфрам и роль термокинетических эффектов. Если в работе [84], в которой описаны результаты осаждения сплавов кобальт — вольфрам при низких объемных температурах, отмечалась растрескивание получаемых осадков, то в случае осаждения из электролита с буферными добавками подобная картина наблюдается только при комнатной температуре. Повышение температуры до 50°C и более приводит к возникновению металлической фазы с совершенно иной структурой и морфологией [85]. Данные рентгендифрактограмм свидетельствуют об образовании нанокристаллических осадков. Осаждение сплавов кобальт-вольфрам существенно отличается от электроосаждения хрома, для которого выход по току снижается с ростом температуры.

При относительно низких плотностях тока (3 А/дм^2) увеличение температуры уменьшает выход по току, а при более высоких плотностях тока, наоборот, увеличивает. Кроме того, экспериментальные данные показывают, что величина ΔT при электроосаждении сплава растет во времени, примерно до $1,7^\circ$ (т.е. по мере образования металлической фазы на электроде) и не зависит от плотности тока. В этом состоит принципиальное отличие электроосаждения сплава кобальт-вольфрам от особенностей поверхностного тепловыделения, наблюдавшихся при анодном растворении металлов [86] и катодном осаждении хрома.

Изменение величины ΔT влияет на диапазон плотностей тока, в которой осаждение сплава осуществляется с максимально возможным выходом по току, и даже способно изменять массовую долю вольфрама в бинарной фазе. Например, при электроосаждении сплавов кобальт — вольфрам из цитратных электролитов на стальную подложку при комнатной температуре образуются аморфные покрытия [84, 87], в то время как повышение температуры до 57°C приводит к образованию кристаллических покрытий [79, 81].

Несмотря на прогресс в области исследования закономерностей электрохимических реакций при поверхностном выделении тепла, теория электродных процессов требует дальнейшего развития. Особенно применительно к процессам электроосаждения, для которых важны данные о влиянии поверхностной температуры, как на скорость осаждения, так и на технологические показатели покрытий. В этом плане еще при получении металлических порошков кадмия из кадмийсульфатного электролита, было установлено повышение температуры у поверхности катода (измерения ΔT осуществлялись первоначально двумя контактными термометрами [88, 89], а впоследствии — термобатареей [90, 91]). Максимальное значение разности температур (температурный эффект) между поверхностью катода и раствором, устанавливающееся в процессе электроосаждения, хорошо воспроизводится параллельными опытами и не зависит «ни от способа измерения», «ни от поверхности катода» [88]. Основными факторами, определяющими величину ΔT в приэлектродной границе, являются плотность тока и концентрация электролита. Применение дифференциальной термобатарей дало возможность производить измерение ΔT с точностью до $0,005^\circ$. В работе [91] впервые предложена и интерпретирована количественная зависимость ΔT от плотности тока J : $\Delta T = \alpha + \beta \cdot J$, где α и β — константы, причем α , в отличие от β , не зависит от концентрации электролита. Для катодного электроосаждения кадмия, цинка и меди установлено, что $\Delta T = (A + B \cdot J) \cdot C^b$, где A и B — постоянные электрохимической ячейки, b — постоянная, не зависящая от молярной концентрации C . Кроме того, сопоставление измеренной разности температур с сообщенным количеством тепла показало взаимное соответствие температуры и теплового эффекта. На основании многократно повторенных опытов было установлено [91], что один градус изменения температуры эквивалентен примерно одной калории выделенного на катоде тепла.

Для изучения природы температурных эффектов на электродах и использования этих эффектов для установления механизма электродных процессов принципиальное значение имеет методика осуществления эксперимента. Более детальное рассмотрение ΔT обнаружило «вторичные» температурные эффекты на электродах, сопровождаемые образованием газообразных продуктов при электролизе и даже миграцией образующейся приэлектродной пленки (осадка) вглубь электролита [2, 92].

Приоритет в создании устройств для фиксирования локальных температурных эффектов и измерения ΔT принадлежит Научно-исследовательскому институту химии Харьковского университета. Здесь был разработан метод электротермографии, устройства для его реализации, впервые измерены тепловые эффекты на границе раздела металл — раствор и обнаружены значительные отклонения температуры электродов от температуры в объеме электролита, дано объяснение наблюдавшихся явлений, сформулированы подходы к экспериментальному изучению механизма электродных процессов показана возможность оценки тепловых эффектов различных электродных процессов: катодное выделение водорода, электроосаждение и анодное растворение металлов, перезарядка ионов в окислительно-восстановительных системах и др. В частности, исследованы [93–98²] температурные эффекты в следующих системах:

² В главе «Исследование локальной температуры на электродах» монографии [95] также анализируются результаты термоэлектрографических исследований, опубликованные к началу 1974 г.

Cd/Cd(CH₃COO)₂, CdCl₂, CdBr₂, CdJ₂, CdNO₃, CdSO₄; Cu/CuSO₄, Cu(CH₃COO)₂, Cu(NO₃)₂; Zn/Zn(CH₃COO)₂, Zn(NO₃)₂, ZnSO₄; Pt/K₃[Fe(CN)₆], K₄[Fe(CN)₆] в присутствии кислот H₂SO₄, KJ, HCl, HBr, HF, HNO₃, HClO₄, H₃PO₄; Hg, Ni, Cu, Ag, Pb, Sn, Cd/H₂SO₄; Au/K₃[Fe(CN)₆], K₄[Fe(CN)₆]. Данные были получены с помощью металлизированных ртутных термометров, или медных трубок с использованием термобатарей и автоматической регистрации электродного потенциала (50-е годы прошлого столетия); дифференциальной термобатареи со сменными электродами (60-е годы); лампового потенциостата (70-е годы); емкостного датчика [97] и программирующего потенциостата (80–90-е годы).

В Институте химии проведены фундаментальные исследования по изучению физико-химических закономерностей растворения алюминия и его сплавов в водных и водно-спиртовых растворах различного состава, выяснению влияния природы аниона, температуры и других факторов на кинетику и механизм процессов, протекающих на алюминиевом электроде. Интерес к изучению процессов электрохимического растворения алюминия вызван перспективой использования систем типа «активный металл — щелочь» в химических источниках тока в плане поиска эффективных добавок и новых сред, предотвращающих нежелательную коррозию алюминия. Было показано [99], что в водно-спиртовых растворах щелочи скорость коррозии алюминиевых сплавов уменьшается. При этом электродный потенциал алюминия находится в отрицательной области, а снижение коррозии более эффективно, чем с помощью добавок в электролит ионов свинца [100], кислородсодержащих окислителей [101] или применения других функциональных материалов [102–106]. В качестве электролита предложено использовать водно-этиленгликолевые и водно-глицериновые растворы гидроксида натрия [107, 108]. Рассмотрено электрохимическое поведение алюминия и его сплавов АМЦ, АМГ, Д-16 и В-95 в водных, водно-метанольных и водно-этанольных растворах с NaCl и NaOH, влияние ионов-окислителей на кинетику ионизации алюминия в растворах [109–121]. Установлено, что температурные эффекты для сплавов алюминия имеют более высокие значения по сравнению с чистым алюминием [109–117]. Этот экспериментальный факт нашел объяснение с позиций классической теории гетерогенной электрохимической коррозии металлов, согласно которой участки анодных и катодных реакций на поверхности электрода пространственно разделены и являются микрогальваническими элементами. В случае алюминиевых сплавов добавки металлов (медь, железо), на которых восстановление водорода происходит с меньшим перенапряжением, чем на алюминии, становятся микрокатодами. Восстановление водорода на них осуществляется с большей скоростью. Увеличение скорости катодной реакции вызывает ускорение растворения алюминия. Скорость образования оксидной пленки также увеличивается, что отражается на локальном температурном эффекте. Характерно, что наибольшее увеличение ΔT наблюдается для сплава Д-16, имеющего в своем составе до 5% меди [121]. Проведенные исследования уточняют и дополняют данные о механизме анодного окисления алюминия в водных растворах электролитов [122], а также анодного растворения алюминия и его сплавов в щелочных растворах [123].

Измерительный комплекс для электротермографических исследований включает следующие элементы: стабилизированный источник электрического питания, электролитическая ячейка с термочувствительным датчиком, регистрирующее устройство (аналоговое или цифровое). Нами создана и на электрохимической системе Cu–CuSO₄–H₂O протестирована [124] экспериментальная установка, позволяющая одновременно регистрировать температуру и электрические параметры (потенциал электрода, ток). Она выполнена по принципам, предложенным в монографии [95], но имеет ряд конструктивных особенностей.

Источником стабилизированного тока является потенциостат ПИ-50-1.1 с программатором ПР-8 (рис. 1). Регистрирующим элементом используется планшетный потенциометр ПДП-4, подключенный к дифференциальному вольтметру В2-34. Вольтметр способен выделять постоянную составляющую электрического сигнала и фиксировать только температурные изменения.

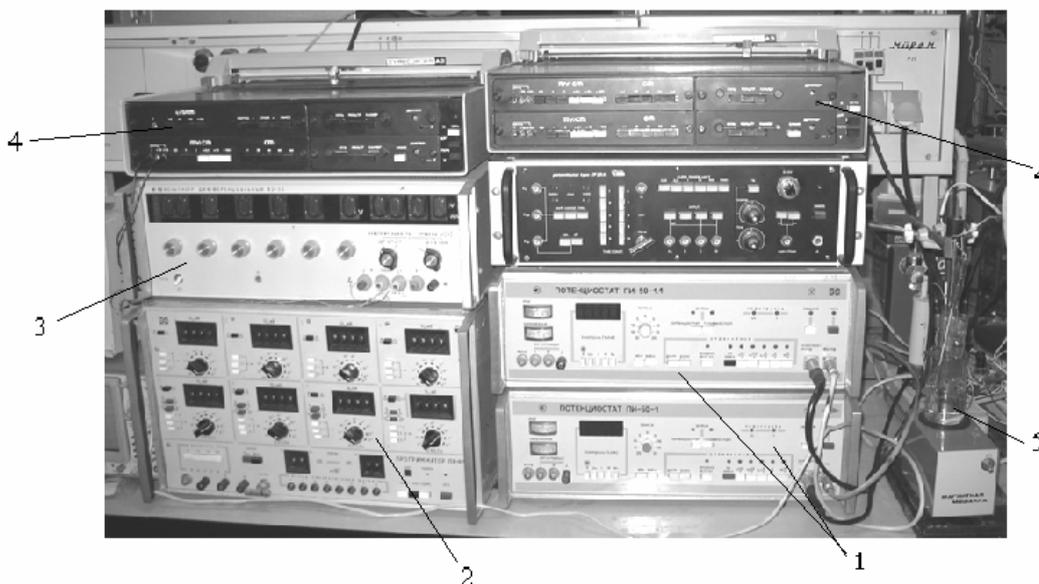


Рис. 1. Общий вид установки для исследования электродных температурных градиентов. 1 – блоки потенциостата; 2 – программатор; 3 – дифференциальный вольтметр; 4 – двухкоординатный самописец; 5 – электролитическая ячейка с термочувствительным датчиком.

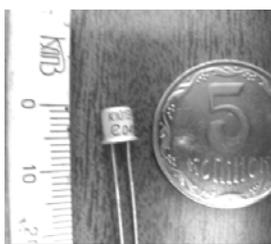


Рис. 2. Термочувствительный датчик.

В качестве термочувствительного датчика (рис. 2) использована интегральная микросхема К1019ЧТ1, выходное напряжение которой прямо пропорционально абсолютной температуре с чувствительностью не хуже 10 мВ/К. Малые размеры и масса микросхемы обеспечивают приемлемое быстродействие и уменьшают температурную инерционность измерительной схемы. Рабочим электродом служит диск из металлической фольги, впаянный в стеклянную трубку.

Устройство позволяет исследовать энергетические процессы как в стационарных условиях (постоянство тока или напряжения), так и в динамическом режиме (развертка потенциала или тока во времени). Кроме регистрации температуры, имеется возможность синхронно с измерением ΔT исследовать электрохимические системы, используя комбинацию различных методов: хронопотенциометрии, хроногальванометрии, вольтамперометрии с быстрой разверткой потенциала, и при небольшой модернизации — импедансметрии.

Для системы $\text{Cu-CuSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ характерен 100% выход по току, как в анодном, так и в катодном процессах. Циклические вольтамперограммы для разных скоростей развертки потенциала практически совпадают (что, впрочем, и позволяет использовать данную систему в химических кулонометрах), а сложные зависимости изменения температуры от скорости развертки потенциала свидетельствуют о сложном характере тепловых процессов на поверхности электрода. Анализ экспериментальных данных позволяет сделать вывод о наличии двух экзотермических стадий в анодном процессе и двух стадий (эндотермической и экзотермической) в катодном.

Нами также сделана попытка оценить тепловые вклады и их знаки для системы, содержащей водные растворы ферри-ферроцианидных комплексов калия при пропускании тока через платиновый электрод. Очевидно, что изменение температуры в непосредственной близости от поверхности электрода является результатом протекания на электроде многих процессов, зачастую с противоположными тепловыми эффектами. В данной системе из многочисленных причин изменения температуры (в т.ч. — фазообразования, процессов сольватации–десольватации частиц в приэлектродном слое, диссипативных процессов и др.) сделано предположение о су-

ществности только двух: эффекта Пельтье и теплоты электрохимической реакции: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Энтальпия электрохимической реакции рассчитывалась полуэмпирическим квантовохимическим методом PM6 (расчетный пакет MOPAC 2009 [125]) в рамках РСМ-модели сольватации. Полученная данным методом теплота электрохимической реакции составила $\Delta H_{298} = -96,8$ ккал/моль, а экспериментально измеренная $\Delta H_{298} = \pm 8,15$ ккал/моль [94, 126] (в анодном направлении тепло поглощается, в катодном — выделяется). Подобное различие в величинах свидетельствует о компенсации теплоты Пельтье теплотой электрохимической реакции. Как видим, привлечение расчетного аппарата квантовой химии позволяет улучшить понимание сложных процессов изменения температуры при электролизе.

Анализ многочисленных электрохимических превращений свидетельствует о том, что тепловые эффекты, возникающие на границе электрод — раствор, свойственны многим электрохимическим процессам. Несомненно, накопление нового экспериментального материала и его теоретическое обобщение будут способствовать дальнейшему развитию электрохимии и ее практических приложений.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Современные проблемы физической химии и электрохимии растворов. Международная научная конференция, посвященная 80-летию Научно-исследовательского института химии Харьковского национального университета имени В.Н. Каразина и 100-летию со дня рождения проф. Д.Н. Грицана. Тезисы докл.*, Харьков: ХНУ имени В.Н. Каразина, 2009, 148.
2. Д.М. Грицан, Г.Л. Шатровський, *Допов. АН УРСР*, 1964, №11, 1497.
3. Е.В. Кузьминский, А.В. Городыский, Н.Л. Касаткина, *Электрохимия*, 1983, **19**, 962.
4. Е.В. Кузьминский, *Автореф. дисс. ... докт. хим. наук*, 1990, Киев, 34.
5. Е.В. Кузьминский, Е.Б. Кузякин, В.Н. Мних, *Прямое преобразование различ. видов энергии в электр.*, 1982, №1, 90.
6. Е.В. Кузьминский, *Прямое преобразование различ. видов энергии в электр.*, 1982, №1, 94.
7. *Методы дискретных особенностей в задачах математической физики*, О.И. Марков, 2005, Орел: ОГУ, 70.
8. О.И. Марков, *Журн. технич. физики*, 2006, **76**, 140.
9. И.М. Лашкевич, О. Ангелес Фрагосо, Ю.Г. Гуревич, *Журн. технич. физики*, 2009, **79**, 125.
10. Е.В. Кузьминский, О.А. Машкин, *Прямое преобразование различ. видов энергии в электр.*, 1989, №4, 74.
11. *Некоторые аспекты обеспечения безопасной эксплуатации литиевых ХИТ*, Е.В. Кузьминский, Киев: АН УССР, 1989, 41.
12. И.А. Кедринский, В.Е. Дмитренко, И.И. Грудянов, *Литиевые источники тока*, Москва: Энергоатомиздат, 1992. 240 с.
13. Є.В. Кузьмінський, Г.Я. Колбасов, Я.Ю. Тевтуль, Н.Б. Голуб, *Нетрадиційні електрохімічні системи перетворення енергії*, Київ: Академперіодика, 2002, 182.
14. Є.В. Кузьмінський, Г.Я. Колбасов, Я.Ю. Тевтуль, Н.Б. Голуб, *Нетрадиційні електрохімічні системи перетворення енергії. Фото-, термо- та біопаливні елементи*, Чернівці: Рута, 2003, 96.
15. Л.Н. Ольшанская, Е.Н. Лазарева, А.П. Клепиков, *Изв. Вузов. Химия и хим. технология*, 2005, **48**, 59.
16. Л.С. Каневский, *Электрохимия*, 2007, **43**, 87.
17. О. Дудяк, *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. фізична*, 2008, **41**, 75.
18. Л.С. Каневский, *Электрохимия*, 2009, **45**, 899.
19. Y.V. Kuzminskii, A.V. Gorodyskii, *J. Electroanal. Chem.*, 1988, **252**, 21.
20. Y.V. Kuzminskii, A.A. Andriiko, *J. Electroanal. Chem.*, 1988, **252**, 39.
21. O.A. Mashkin, Y.V. Kuzminskii, Y.A. Maletin, *J. Power Sources*, 1991, **34**, 175.
22. Y.V. Kuzminskii, L.I. Nyrkova, A.A. Andriiko, *J. Power Sources*, 1993, **46**, 29.
23. Y.V. Kuzminskii, V.A. Zasukha, G.Y. Kuzminskaya, *J. Power Sources*, 1994, **52**, 231.
24. Y.V. Kuzminskii, B.M. Voronin, N.N. Redin, *J. Power Sources*, 1995, **55**, 133.

25. G.Y. Kolbasov, S.L. Oleynikov, Y.V. Kuzminskii, F.N. Patsyuk, T.A. Taranetz, N.V. Tkatchenko, *J. Power Sources*, 1995, **54**, 525.
26. Y.V. Kuzminskii, G.Y. Kolbasov, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 1999, **56**, 93.
27. Ж. Паносян, *Альтернатив. энергетика и экология*, 2006, №1, 42.
28. А.С. СССР №1165857, И.Г. Однороженко, Н.С. Кирпач, Е.В. Кузьминский, 1985.
29. И.И. Концур, Е.В. Кузьминский, О.А. Машкин, *Прямое преобразование различ. видов энергии в электрич.*, 1988, №1, 68.
30. О.А. Машкин, Е.В. Кузьминский, А.В. Городыский, *Докл. АН УССР. Сер. Б.*, 1987, №11, 48.
31. Е.В. Кузьминский, *Прямое преобразование различ. видов энергии в электрич.*, 1985, №4, 28.
32. Е.В. Кузьминский, О.А. Машкин, Н.В. Четакова, *Прямое преобразование различ. видов энергии в электрич.*, 1988, №3, 126.
33. Е.Б. Кузякин, Е.В. Кузьминский, *Укр. хим. журн.*, 1979, **45**, 1043.
34. *Электрохимия ионных расплавов*, А.В. Городыский, Е.Б. Кузякин, Е.В. Кузьминский, Киев: Наукова думка, 1979, 10.
35. *Прямое преобразование энергии*, Е.В. Кузьминский, Е.Б. Кузякин, Киев: Наукова думка, 1980, 136.
36. В.Д. Калугин, С.А. Шаповалов, А.А. Бородкина, В.Н. Ясько, *Журн. прикл. химии*, 1988, **61**, 2429.
37. А.С. СССР №1363894, Д.Н. Грицан, В.Д. Калугин, Л.И. Мартынюк, Е.Б. Переверзева, В.А. Финкель, С.А. Шаповалов, 1987.
38. А.С. СССР №1370155, В.Д. Калугин, Д.Н. Грицан, А.А. Бородкина, С.А. Шаповалов, 1988.
39. *Итоги науки. Коррозия и защита от коррозии*, А.В. Бялобжеский, М.С. Цирлин, 1971, **1**, 213.
40. F. Brenner, *Electrodeposition of Alloys*, New York: Academic Press Inc., 1991, **2**, 656.
41. S. Eskin, O. Berkh, G. Rogalsky, J. Zahavi, *Plating Surf. Finishing*, 1998, **85**, 79.
42. H. Capel, P.H. Shipway, S.J. Harris, *Wear*, 2003, **225**, 917.
43. V. Maruthi, L. Ramesh, S. Mayanna, D. Landolt, *Plating Surf. Finishing*, 1999, **86**, 85.
44. В.С. Крылов, А.Д. Давыдов, А.И. Дикусар, *Химич. промышленность*, 1984, №8, 471.
45. *Электродные процессы и процессы переноса при электрохимической размерной обработке металлов*, А.И. Дикусар, Г.Р. Энгельгардт, В.И. Петренко, Ю.Н. Петров, Кишинев: Штиинца, 1983, 203.
46. А.Л. Гохштейн, *Докл. АН СССР*, 1968, **183**, 859.
47. А.Л. Гохштейн, *Электрохимия*, 1968, **4**, 886.
48. А.Л. Гохштейн, *Электрохимия*, 1971, **7**, 142.
49. В.А. Юрков, *Журн. физич. химии*, 1971, **45**, 1493.
50. R. Tamamushi, *J. Electroanal. Chem.*, 1973, **45**, 500.
51. Д.Н. Грицан, Г.Л. Шатровский, В.И. Ларин, *Вестн. Харьков. ун-та. Химия*, 1974, №115, 47.
52. R. Tamamushi, *J. Electroanal. Chem.*, 1975, **65**, 263.
53. Д.Н. Грицан, В.И. Ларин, И.И. Фалько, Г.Л. Шатровский, *Вестн. Харьков. ун-та. Химия*, 1975, №127, 58.
54. *Электрохимическая обработка*, В.Г. Филимошин, А.П. Шулепов, В.Н. Мулкиджанов, Куйбышев: КАИ, 1972, 29.
55. W.G. Clerk, J.A. McGeough, *J. Appl. Electrochem.*, 1977, **7**, 277.
56. *Электродные процессы и технология электрохимической размерной обработки металлов*, В.М. Сидоров, Кишинев: Штиинца, 1980, 133.
57. Е.С. Варенко, В.И. Дуюнов, *Электронная обраб. матер.*, 1975, №2, 24.
58. Е.С. Варенко, В.П. Галушко, П.П. Криштопа, *Электронная обраб. матер.*, 1972, №6, 6.
59. *Размерная электрохимическая обработка деталей машин*, Г.Н. Принь, Тула: ТПИ, 1980, 24.
60. А.И. Дикусар, Н.Ю. Мичукова, Г.Р. Энгельгардт, Ю.Н. Петров, *Докл. АН СССР*, 1980, **252**, 387.

61. *Электродные процессы и технология электрохимической размерной обработки металлов*, А.И. Дикусар, Н.Ю. Мичукова, Г.Р. Энгельгардт, О.А. Крылова, Кишинев: Штиинца, 1980, 21.
62. S.A. Silkina, V.I. Petrenko, A.I. Dikusar, *Surf. Engineer. Appl. Electrochem.*, 2010, **46**, 1.
63. Н.И. Цынцару, Ж.И. Бобанова, А.И. Дикусар, *Электронная обраб. матер.*, 2004, №6, 4.
64. V. Kublanovsky, O. Bersirova, J. Yapontseva, N. Tsinsaru, S. Belevskii, A. Dikusar, *Phys.-Chem. Mechanics Mater.*, 2007, №6, 80.
65. A.I. Dikusar, I.A. Ivanenkov, B.P. Saushkin, S.A. Silkin, S.P. Yushchenko, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2007, **43**, 1.
66. Д.З. Грабко, И.А. Дикусар, В.И. Петренко, Е.Е. Хареа, О.А. Шикимака, *Электронная обраб. матер.*, 2007, **43**, 16.
67. D.Z. Grabco, A.I. Dikusar, V.I. Petrenko, E.E. Harea, O.A. Shikumaka, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2007, **43**, 11.
68. А.И. Дикусар, О.О. Редкозубова, С.П. Ющенко, Л.Б. Криксунов, Д. Харрис, *Электронная обраб. матер.*, 2002, №5, 4.
69. А.И. Дикусар, О.О. Редкозубова, С.П. Ющенко, Л.Б. Криксунов, Д. Харрис, *Электрохимия*, 2003, **39**, 1201.
70. В.Г. Звонкий, С.П. Ющенко, А.И. Дикусар, *Электронная обраб. матер.*, 2003, №2, 23.
71. А.И. Дикусар, Ж.И. Бобанова, С.П. Ющенко, И.В. Яковец, *Электрохимия*, 2004, **40**, 1545.
72. N. Tsyntsaru, A. Dikusar, H. Cesiulis, J.-P. Celis, Zh. Bobanova, S. Sidel'nikova, S. Belevskii, Yu. Yapontseva, O. Bersirova, V. Kublanovskii, *Powder Metallur. Metal Ceram.*, 2009, **48**, 419.
73. *Modern Electroplating*, Ed. M. Schlesinger, M. Paunovic, New York: Wiley, 2000, 888.
74. M. Schlesinger, M. Paunovic, *Fundamentals of Electrochemical Deposition. Series: The Electrochemical Society Series*, New York: Wiley, 2006, 373.
75. E.J. Podlaha, D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **143**, 885.
76. H. Cesiulis, E.J. Podlaha-Murphy, *Materials Science (Medžiagotyra)*, 2003, **9**, 329.
77. N.I. Tsintsaru, *Surface Engineer. Appl. Electrochem.*, 2002, **38**, 16.
78. J.I. Bobanova, N.I. Tsintsaru, J. Javagureanu, A.I. Dikusar, *Buletinul Institut. Politeh. din Iasi. Sectia V.*, 2002, **43**, 139.
79. N.I. Tsintsaru, *Surf. Engineer. Appl. Electrochem.*, 2003, **39**, 13.
80. N.I. Tsintsaru, J.I. Bobanova, A.I. Dikusar, *Surf. Engineer. Appl. Electrochem.*, 2004, **40**, 1.
81. N.I. Tsintsaru, I.V. Yakovets, O.Yu. Keloglu, V.G. Zvonkii, S.P. Yuschenko, A.I. Dikusar, *Surf. Engineer. Appl. Electrochem.*, 2005, **41**, 11.
82. N.I. Tsyntsaru, S.S. Belevskii, G.F. Volodina, O.L. Bersirova, Yu.S. Yapontseva, V.S. Kublanovskii, A.I. Dikusar, *Surf. Engineer. Appl. Electrochem.*, 2007, **43**, 312.
83. H. Cesiulis, X. Xie, E. Podlaha-Murphy, *Materials Science (Medžiagotyra)*, 2009, **15**, 115.
84. Ж.И. Бобанова, В.И. Петренко, С.А. Силкин, С.П. Ющенко, Е.А. Яхова, *Электронная обраб. матер.*, 2005, №6, 86.
85. С.А. Силкин, О.В. Тиньков, В.И. Петренко, Н.И. Цынцару, А.И. Дикусар, *Электронная обраб. матер.*, 2006, №4, 11.
86. А.И. Дикусар, Г.Р. Энгельгардт, А.И. Молин, *Термокинетические явления при высокоскоростных электродных процессах*, Кишинев: Штиинца, 1989, 141.
87. M.A.M. Ibrahim, S.S. Abd El Rehim, S.O. Moussa, *J. Appl. Electrochem.*, 2003, **33**, 627.
88. Д.Н. Грицан, А.М. Булгакова, *Журн. физич. химии*, 1954, **28**, 258.
89. Д.Н. Грицан, А.М. Булгакова, Г.А. Золотарева, *Журн. физич. химии*, 1954, **28**, 337.
90. Д.Н. Грицан, А.М. Булгакова, Н.Н. Багров, *Журн. физич. химии*, 1955, **29**, 345.
91. Д.Н. Грицан, А.М. Булгакова, *Докл. АН СССР*, 1955, **100**, 1111.
92. Д.Н. Грицан, Г.Л. Шатровский, *Журн. физич. химии*, 1965, **39**, 2840.
93. Г.Л. Шатровский, *Автореф. дисс. ... канд. хим. наук*, Харьков, 1967, 23.
94. В.И. Ларин, *Автореф. дисс. ... канд. хим. наук*, Харьков, 1974, 29.
95. Д.Н. Грицан, В.И. Ларин, Г.В. Пенцова, Г.Л. Шатровский, *Исследования в области электродных процессов и электроосаждения металлов. Кадмий*, Харьков: Вища школа, 1974, 144.

96. Л.И. Чеканова, *Автореф. дисс. ... канд. хим. наук*, Харьков, 1985, 15.
97. А.С. СССР №1348666, В.И. Ларин, С.В. Поливанцев, Д.Н. Грицан, С.Н. Баранов, Г.М. Чекалин, 1987.
98. В.И. Ларин, *Автореф. дисс. ... докт. хим. наук*, Киев, 1992, 46.
99. В.И. Ларин, Т.С. Лукашук, О.М. Бакуменко, С.В. Пшеничная, *Фіз.-хім. механіка матеріалів*, 2002, **1**, 138.
100. А.А. Романенков, В.Н. Грызлов, З.Д. Сотникова, *Электрохимия*, 1988, **24**, 1689.
101. Ю.Н. Михайловский, В.М. Попова, *Защита металлов*, 1984, **20**, 204.
102. Н. Коровин, Б. Клейменов, *Информост*, 2002, №6, 13.
103. S. Tajima, *J. Power Sources*, 1984, **11**, 155.
104. А.М. Козловский, Н.А. Лапина, В.М. Терский, *Изв. вузов. Химия и химич. технология*, 1985, **28**, 115.
105. *Ингибиторы коррозии*, Д.Л. Рахманкулов, Д.Е. Бугай, А.И. Габитов, М.В. Голубев, А.Б. Лаптев, А.А. Калимуллин, Уфа: Реактив, 1997, **1**, 296.
106. Ю.И. Кузнецов, *Защита металлов*, 2001, **37**, 119.
107. Т.С. Лукашук, В.И. Ларин, О.М. Бакуменко, С.В. Пшеничная, *Вестн. Харьков. нац. ун-та. Химия*, 2005, №648, 174.
108. Т.С. Лукашук, В.И. Ларин, О.М. Бакуменко, *Вестн. Харьков. нац. ун-та. Химия*, 2006, №731, 238.
109. В.И. Ларин, О.М. Бакуменко, *Гальванотехника и обраб. поверхности*, 1996, **4**, 34.
110. О.М. Бакуменко, В.И. Ларин, *Вестн. Харьков. ун-та. Химия*, 1997, №395, 278.
111. В.И. Ларин, О.М. Бакуменко, *Укр. хим. журн.*, 1998, **64**, 102.
112. О.М. Бакуменко, В.И. Ларин, Т.С. Лукашук, *Вестн. Харьков. ун-та. Химия*, 1998, №2, 193.
113. В.И. Ларин, О.М. Бакуменко, *Вестн. Харьков. ун-та. Химия*, 1998, №2, 196.
114. Т.С. Лукашук, В.И. Ларин, О.М. Бакуменко, *Вестн. Харьков. нац. ун-та. Химия*, 2000, №477, 136.
115. Н.С. Опалёва, О.В. Сидоренко, В.І. Ларін, В.Д. Калугін, *Вестн. Харьков. нац. ун-та. Химия*, 2000, №495, 143.
116. О.М. Бакуменко, *Автореф. дисс. ... канд. хим. наук*, Харьков, 2003, 21.
117. Т.С. Лукашук, В.И. Ларин, О.М. Бакуменко, А.А. Гужва, *Вестн. Харьков. нац. ун-та. Химия*, 2003, №596, 196.
118. Т.С. Лукашук, В.И. Ларин, О.М. Бакуменко, С.В. Пшеничная, *Вестн. Харьков. нац. ун-та. Химия*, 2005, №648, 174.
119. Т.С. Лукашук, В.И. Ларин, *Вестн. Харьков. нац. ун-та. Химия*, 2007, №770, 324.
120. Т.С. Лукашук, В.И. Ларин, *Вестн. Харьков. нац. ун-та. Химия*, 2008, №820, 328.
121. Т.С. Лукашук, В.И. Ларин, *Вестн. Харьков. нац. ун-та. Химия*, 2009, №870, 253.
122. И.Л. Батаронов, А.Л. Гусев, Ю.В. Литвинов, Е.Л. Харченко, Ю.Н. Шалимов, *Альтернативная энергетика и экология*, 2007, №11, 118.
123. Л.Л. Ключкова, *Сборник научн. трудов Москов. энергетич. ин-та*, 2008, №135, 72.
124. Є.О. Самойлов, С.А. Шаповалов, В.І. Ларін, *Вісн. Харків. нац. ун-ту. Хімія*, 2008, №820, 350.
125. J.J.P. Stewart, *J. Mol. Modeling*, 2007, **13**, 1173.
126. Д.Н. Грицан, Г.Л. Шатровский, И.И. Фалько, В.И. Ларин, *Допов. АН УРСР*, 1975, №2, 124.

Поступила в редакцию 9 августа 2010 г.

В. І. Ларін, Є. О. Самойлов, С. А. Шаповалов. Дослідження енергетики процесів окислення-відновлення частинок в електрохімічних системах.

Розглянуто розвиток методу електротермографії в дослідженні температурних ефектів на межі електрод-розчин для різних електрохімічних систем. Показано, що застосування сучасних конструкційних елементів, зокрема вимірювальних датчиків, поряд із залученням розрахункових методів квантової хімії відкриває нові можливості у визначенні енергетики і механізмів електрохімічних реакцій.

Ключові слова: електрохімія, температурні ефекти, електрод, електроосадження, електророзчинення, тепловий ефект.

V. I. Larin, Y. A. Samoilov, S. A. Shapovalov. Investigation of Energetics of Redox Particles Processes in Electrochemical Systems.

It has been considered the development of the electrotermographic method for the study of temperature effects on the «electrode-solution» boundary for various electrochemical systems. It is shown that the use of modern structural elements, such as measuring sensors, along with the computational methods of quantum chemistry offers new opportunities in determining the energy and the mechanisms of electrochemical reactions.

Key words: electrochemistry, temperature effects, electrode, electrodeposition, electrodisolution, thermal effect.

Kharkov University Bulletin. 2010. № 932. Chemical Series. Issue 19(42).