

УДК 621.794.42:546.56

В.И. ЛАРИН, Е.А. САМОЙЛОВ, С.А. ШАПОВАЛОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНЕРГЕТИКИ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЧАСТИЦ НА ГРАНИЦЕ «ЭЛЕКТРОД РАСТВОР»

Научно-исследовательский институт химии при Харьковском национальном университете им. В.Н. Каразина

Рассмотрено развитие метода электротермографии в исследовании температурных эффектов на границе «электрод раствор» для различных электрохимических систем. Показано, что применение современных температурных датчиков дает новые возможности в определении энергетики электрохимических реакций.

Энергетика элементарной стадии электрохимического процесса нередко такова, что вызывает существенное изменение температуры в зоне электрохимической реакции приэлектродном слое. При этом температура, регистрируемая на поверхности электрода, может значительно (более десятка градусов) отличаться от температуры в объеме электролита. Следует отметить, что термостатирование электрохимической ячейки или интенсивное перемешивание электролита не в состоянии устранить 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 направлять электрохимический процесс в нужном направлении. Изучение температурных градиентов (ΔT) на межфазной границе приобретает особенный интерес в связи с разработкой новых устройств хемо- и микроэлектроники, термоэлементов [1–3], а также в использовании электрохимических систем как составляющих преобразователей солнечной энергии [4–6].

Приоритет в создании устройств для фиксирования локальных температурных эффектов и измерения ΔT в электрохимических системах принадлежит Научно-исследовательскому институту химии Харьковского университета. Так, разработаны теоретические и инструментальные основы метода электротермографии, обнаружены значительные отклонения температуры электродов от температуры в объеме электролита и впервые показана возможность оценки тепловых эффектов различных электродных процессов: катодное выделение водорода, электроосаждение и анодное растворение металлов, перезарядка ионов в окислительно-восстановительных системах [7].

Современный измерительный комплекс для электротермографических исследований включает следующие блоки: стабилизированный источник электрического питания, электролитическая ячейка с термочувствительным датчиком, регистрирующее устройство (аналоговое или цифровое) [8,9]. Источником стабилизированного тока служит программируемый потенциостат ПИ-50-1.1. Дифференциальный вольтметр В2-34 выделяет постоянную составляющую из суммарного электрического сигнала и фиксирует изменения потенциала электрода, пропорциональные температурному градиенту.

Термочувствительным датчиком (рис. 1) является интегральная микросхема К1019ЧТ1, выходное напряжение которой прямо пропорционально абсолютной температуре с чувствительностью не хуже 10 мВ/К.

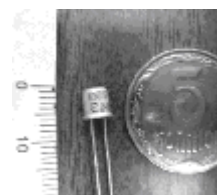


Рис. 1. Термочувствительный датчик

Нами более детально изучены катодные и анодные процессы в электрохимической системе, состоящей из медного электрода и водного раствора, содержащего CuSO_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2SO_4 (концентрации 125, 50 и 50 г/л, соответственно). Интерес к этой системе обусловлен тем известным фактом, что процесс катодного осаждения или анодного растворения металла $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$ происходит с практически 100%-ным выходом по току. В ходе эксперимента потенциал электрода (φ) с определенной скоростью сдвигался в анодную область, затем направление поляризации изменялось на противоположное вплоть до состоя-

ния равновесного потенциала. Электродом сравнения служил AgCl -электрод, вспомогательным — медная пластина (рис. 2).

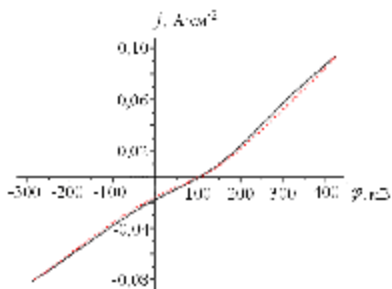


Рис. 2. Циклическая вольтамперограмма Си-электрода

Полученные таким образом циклические вольтамперограммы представлены на рис. 2 (j — плотность тока). Они практически совпадают при развертке потенциала как в катодную, так и в анодную сторону независимо от скорости развертки (от $5 \cdot 10^4$ до $5 \cdot 10^3$ В с^{-1}). Этот факт свидетельствует об отсутствии диффузионных ограничений. В отличие от вольтамперных, температурные зависимости (рис. 3, пунктиром обозначено направление развертки от состояния равновесия, сплошной линией — обратное направление) имеют гораздо более сложный характер с рядом экстремумов.

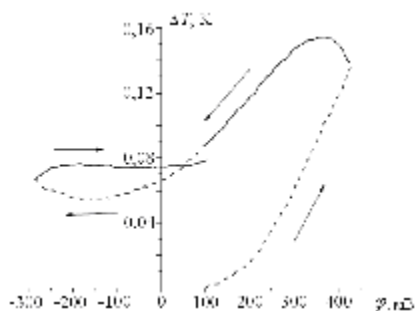


Рис. 3. Изменение температурного градиента в зависимости от задаваемого значения электрического потенциала Си электрода

Анализ подобных зависимостей дает возможность заключить, что катодный процесс включает, по крайней мере, одну экзотермическую и одну эндотермическую стадии. Отметим, что этот факт никак не проявляется на вольтамперограмме как в прямом, так и в обратном направлении (φ — развертки). Нами осуществлялось интегрирование температурных зависимостей по потенциалу с помощью метода трапеций. Так как φ является линейной функцией времени, то температурный интеграл характеризует отношение теплового эффекта процесса к теплоемкости системы. При анодной поляризации Си электрода обнаружен линейный ход зависимости интегралов температуры от φ при изменении потенциала в сторону равновесия и нелинейность этой зависимости при развертке φ в сторону от равновесия, что может свидетельство-

вать о существовании двух экзотермических стадий.

Экспериментально установлено, что изменение скорости φ — развертки в указанном выше интервале значений не влечет заметного изменения вида температурных кривых. Таким образом, полученные ΔT — φ зависимости обнаруживают существенное различие между энергетикой катодного и анодного процессов.

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 существенности только двух: эффекта Пельтье и теплоты электрохимической реакции: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Энтальпия электрохимической реакции рассчитана полуэмпирическим квантовохимическим методом РМ6 в рамках РСМ-модели сольватации [10]. Полученная данным методом теплота электрохимической реакции составила $\Delta H^\circ = -96,8$ ккал/моль, а экспериментально измеренная $\Delta H^\circ = \pm 8,15$ ккал/моль [11] (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 способствует пониманию электрохимических процессов изменения температуры.

Накопление экспериментального материала о температурных эффектах и его теоретическое обобщение будут способствовать дальнейшему развитию электрохимии и ее практических приложений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Марков О.И. Методы дискретных особенностей в задачах математической физики. — Орел: ОГУ, 2005. — 70 с.
2. Марков О.И. О составной ветви низкотемпературного термоэлемента // Журн. технич. физики. — 2006. — Т.76. — № 6. — С.140-142.
3. Лашкевич И.М., Ангелес Фрагосо О., Гуревич Ю.Г. Тонкопленочное термоэлектрическое охлаждение // Журн. технич. физики. — 2009. — Т.79. — № 2. — С.125-131.
4. Kuzminskii Y.V., Kolbasov G.Y. Electrochemical systems for converting solar energy // Solar Ener. Mater. Solar Sells. — 1999. — Vol.56. — P.93-115.
5. Нетрадиційні електрохімічні системи перетворення

енергії / Є.В. Кузьмінський, Г.Я. Колбасов, Я.Ю. Тевтуль, Н.Б. Голуб. — К: Академперіодика, 2002. — 182 с.

6. Паносян Ж. Передовые технологии и стратегия использования солнечной энергии // *Альтернативная энергетика и экология*. — 2006. — № 1. — С.42-44.

7. Исследования в области электродных процессов и электроосаждения металлов / Д.Н. Грицан, В.И. Ларин, Г.В. Пенцова, Г.Л. Шатровский. — Харьков: Вища шк., 1974. — 144 с.

8. Самойлов Є.О., Шаповалов С.А., Ларін В.І. Вимірювання температурних ефектів електрохімічних реакцій на поляризованій межі «електрод—розчин» в системі $\text{Cu}-\text{CuSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ // *Вісник Харків. нац. ун-ту. Сер. Хімія*. — 2008. — № 820. — С.350-352.

9. Ларин В.И., Самойлов Е.А., Шаповалов С.А. Исследование энергетики процессов окисления—восстановления частиц в электрохимических системах // *Вісник Харків. нац. ун-ту. Сер. Хімія*. — 2010. — № 932. — С.101-111.

10. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods. V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements // *J. Mol. Modeling*. — 2007. — Vol.13. — № 12. — P.1173-1213.

11. Определение тепловых эффектов электродных процессов по данным электротермографии // Грицан Д.Н., Шатровский Г.Л., Фалько И.И. и др. — *Докл. АН УССР*. — 1975. — № 2. — С.124-127.

Поступила в редакцию 5.05.2011