

УДК 532.612.3+541.48-143+544.653.2

О ТЕПЛОВОЙ КАЛИБРОВКЕ ЭСТАНСА В РАСПЛАВЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ И ОЦЕНКА КОЭФФИЦИЕНТОВ ПЕЛЬТЬЕ И ЗЕЕБЕКА

© 2020 г. Ю. Г. Пастухов*

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

**e-mail: yuripast@bk.ru*

Поступила в редакцию 02.06.2018 г.

После доработки 15.06.2018 г.

Принята к публикации 13.07.2018 г.

Предлагается для тепловой калибровки эстанса исследуемого металлического электрода использовать электрохимическую теплоту Пельтье реакции анодного растворения. Изменение потенциала электрода приводит к постепенному переходу от двойнослойного процесса заряжения и адсорбции к области обратимого электрода. Использование данных теплового эстанса для золота в расплаве CsCl позволило оценить величину коэффициентов Пельтье и Зеебека для этой полуреакции.

Ключевые слова: электрохимическая теплота Пельтье, коэффициент Зеебека, поверхностное натяжение твердого электрода, пьезоакустический отклик при модуляции потенциала, расплавленные галогениды щелочных металлов, золото, анодное растворение, выделение галогена, тепловой эстанс

DOI: 10.31857/S0235010620020139

ВВЕДЕНИЕ

Если изучение явлений, протекающих на идеально поляризуемом электроде, имеет, в основном, фундаментальный характер [1, 2], то оптимизация процессов электролиза приносит осязаемую выгоду.

Теплота, выделяющаяся на отдельном электроде электрохимической ячейки, кажется доступной прямому калориметрическому измерению, тогда как его потенциал E может быть измерен только относительно второго электрода, обычно это неполяризуемый электрод сравнения. Термогальванические цепи изучаются методами термодинамики необратимых процессов [3, с. 415]. Термопотенциал ϵ или коэффициент Зеебека, (измеренный для двух одинаковых обратимых электродов с градиентом температуры) определяет знак и величину локальной теплоты Пельтье W при прохождении заряда (тока) согласно первому уравнению Томсона (T и S – температура и энтропия, n и F – заряд иона и постоянная Фарадея):

$$W = T\Delta S = nFT\epsilon_0. \quad (1)$$

С теорией термоэлектрических процессов (начальная ϵ_0 и стационарная термо-ЭДС ϵ_∞ , энтропия движущихся ионов) можно ознакомиться в работе [4]. Начальная термо-ЭДС отличается от стационарной из-за действия термодиффузии. Хотя энтропия отдельного иона S_i и его энтропия переноса S_i^* не измеряются, их сумма, назван-

ная энтропией движущего иона $S_i^{\ddagger} = S_i + S_i^*$, может быть экспериментально определена [4, 5]. Экспериментально определяемая электрохимическая теплота Пельтье:

$$W = T(\Delta S_{\text{гет}} - \sum t_i S_i / n_i - n S_e^*) \quad (2)$$

включает изменение энтропии отдельного иона при его образовании из атома решетки или молекулы газа на поверхности электрода (гетерогенная составляющая $\Delta S_{\text{гет}}$) и теплоты переноса ионов (i) в электролите и электронов (e) в металле (гомогенная составляющая), t_i – числа переноса и n_i – заряды ионов.

Для идеально поляризуемого электрода получены уравнения, описывающие частотную зависимость теплоты Пельтье [6]. Они проверены экспериментально при измерении гармонических колебаний потенциала при таком же изменении температуры (термоимпеданс) Pt электрода в растворе $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ при освещении светом лазера, модулированным от 1.3 до 6300 Гц [7]. При низкой частоте (<300 Гц и концентрации раствора 0.002 М) получается классическая теплота Пельтье электродной реакции:

$$W = 1.65 \text{ мВ/К} \cdot 296 \text{ К} = 0.488 \text{ В.}$$

Уменьшение W с ростом частоты связано с выключением вклада электродной реакции. Остается вклад, связанный с зарядением двойного слоя и адсорбцией компонентов раствора. Увеличение концентрации до 0.2 М сдвигает такой переход до 30 кГц. Для сравнения, прямое измерение методом термо-ЭДС дает при концентрации 0.2 М близкую величину $W = 0.425 \text{ В}$, а методом эстанса 0.41 В [1, с. 48].

Использование эффекта Пельтье позволило прокалибровать (определить масштаб) величину q -эстанса в водных электролитах [1]. В статье, описывающей успехи электрохимии за 200 лет, предложено использовать дистанционный нагрев электрода лучом лазера сразу после получения экспериментальной зависимости эстанса для его калибровки при высокой температуре [2]. Реализация этой методики, к сожалению, имеет свои ограничения. Влияние нагрева электрода лазером можно прокалибровать по известному W для Au в растворе ферро-феррицианида, после чего использовать лазерный нагрев электрода в расплаве. Чтобы использовать эту методику, нужно быть уверенным, что замена раствора $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ на расплавленный электролит не изменит коэффициент передачи $E_{\text{пьезо}}/\Delta F$ при прочих равных условиях. Здесь $E_{\text{пьезо}}$ – переменное напряжение пьезодатчика, ΔF – сила, действующая на изучаемую поверхность.

В расплавленных электролитах исследования термогальванических явлений начаты 180 лет назад [3] и продолжены авторами [8–19]. Тепловые эффекты при катодном выделении Ag из хлоридных расплавов $\text{NaCl} + \text{KCl} + x\text{AgCl}$ изучались при 973 К [11]. Знак теплового эффекта зависел от плотности тока, времени и концентрации x . В разбавленных смесях при $j < j_{\text{предельн}}$ температура уменьшалась, при $j > j_{\text{предельн}}$ наблюдали переход от отрицательных ее значений к положительным, а при $x = 50\%$ – положительный температурный эффект. Отмечена вероятность дендритообразования и сложный характер процесса. В ходе катодного процесса приповерхностный слой обедняется ионами серебра, что особенно заметно при его малой исходной концентрации. Возможно, гомогенная составляющая (энтропия переноса иона в объеме) в некоторых условиях может превышать гетерогенную, что приводит к смене знака теплового эффекта. Аналогичные зависимости наблюдали в нитратных расплавах, причем выделение натрия сопровождается нагревом электрода [12]. Катодное электроосаждение серебра из нитратного расплава, содержащего 10, 100% AgNO_3 повышает температуру электрода, а анодное растворение в расплаве, содержащем 1, 5, 10, 50 и 100% AgNO_3 приводит к охлаждению электрода [13]. Аналогичное охлаждение золотого электрода при анодной поляризации наблюдали в расплаве CsCl [20].

Теория тепловых эффектов серебряного электрода в расплавленном нитрате, содержащем 0.5 мол. % AgNO_3 , приведена в [14], расчет дает $\epsilon_0 = -0.649$ мкВ/К. При плотности тока $j = 0.2 \text{ А/см}^2$ [AgNO_3] = 5% у поверхности электрода и $\epsilon_\infty = -0.149$ мкВ/К. Соответственно, начальная теплота Пельтье $W_0 = -36.5$ кДж/моль, $W_\infty = -24.2$, стационарный гетерогенный $W_{\text{мг}} = -8.4$, распределенная теплота Пельтье $W_{\text{рд}} = -15.8$, теплота перенапряжения 12.3 кДж/моль. Знак “–” означает поглощение тепла при растворении серебра.

Кроме анодного растворения металлического электрода (Au, Ag, Cu) в расплавленных галогенидах, в области анодных потенциалов, возможно выделение галогена (Cl_2 , Br_2 , I_2) [20–26]. При исследовании тепловых эффектов выделения хлора из хлоридного расплава, наблюдали охлаждение электрода [15, 16]. Мощность отрицательной теплоты Пельтье $W = -0.108 \text{ Вт/см}^2$ при $j = 0.5 \text{ А/см}^2$ дает оценку коэффициента Пельтье $W = -0.216 \text{ В}$. Материал обобщен в [17].

Теория и результаты для системы Al/расплав $\text{NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ приведены в [18], анодный ток до 20 А/см^2 за 3–5 мин. охлаждал электрод на 20 К, катодный ток – нагревал до 30 К. В работе [19] продолжены эти работы на Al, а также изучены процессы на Pt– O_2 электроде в криолит-глиноземном расплаве. Поглощение тепла на аноде частично компенсируется его выделением при перенапряжении процесса и на омическом сопротивлении в электролите. По оценке [17] при получении алюминия при $\epsilon_0 = 1 \text{ мВ/К}$, $T = 1200 \text{ К}$, $I = 150 \text{ кА}$, тепловая мощность Пельтье 180 кВт. Изучение этих эффектов необходимо для оптимизации работы промышленных электролизеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика измерений эстанса описана ранее [1, 20]. Отметим, что воспроизводимые в независимых опытах плавные кривые получались после нескольких циклов потенциала с анодным растворением для удаления поверхностных примесей, иногда к этому приводило повышение температуры с дальнейшим ее понижением. Для золотого электрода такие кривые получались лучше, чем для платины, серебра и стеклогуглерода, что связано, возможно, с влиянием остаточного кислорода на поверхности или в объеме электродов.

Ранее изучалось поведение поверхности Au, Ag, Cu, Pt электродов в расплавленных галогенидах щелочных металлов методом E -эстанса [20–26]. Характерная экспериментальная зависимость приведена на рис. 1 для Au в расплаве CsCl. Амплитуда регистрируемого сигнала пьезодатчика пропорциональна $\partial\gamma/\partial E$, размерность Кл/м². Калибровка эстанса позволит связать измеряемую величину пьезосигнала с плотностью заряда изучаемой границы раздела и измерить наклон $\partial\gamma/\partial q - E$ зависимости вблизи ПНЗ, связанный с особенностями двойного слоя.

Медленная поляризация изучаемой границы позволяет перейти из двойнослойной области (эстанс натяжения) к области обратимого электрода (тепловой эстанс), т.к. в ходе анодного процесса вблизи поверхности концентрация ионов металла электрода достигает нескольких процентов [14, 27]. “Выделение тепла на поверхности электрода при его обратимом электрорастворении может быть использовано для теплового моделирования поверхностного натяжения” [1, стр. 376]. Уменьшение величины теплового эстанса при увеличении анодного тока позволяет определить его знак [1, стр. 56].

Области электрорастворения золота и выделения хлора в расплавах хлоридов щелочных металлов близки [27], но в расплавах бромидов и иодидов они отличаются. В последнем случае тепловой эстанс связан с анодным выделением галогена. Выделения пузырьков газа при этом не было. Оно хорошо регистрируется пьезодатчиком, например, при выделении водорода в водных электролитах.

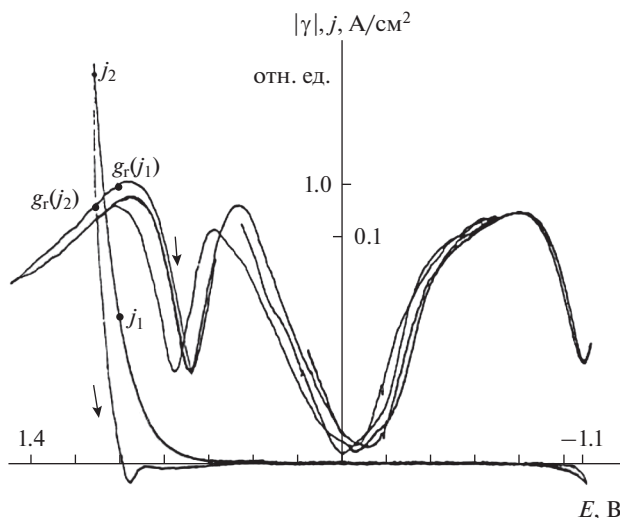


Рис. 1. Экспериментальные зависимости эстанса и плотности тока j от потенциала для Au в расплаве CsCl при $T = 931$ К, $f = 4.8$ кГц.

При значительной анодной поляризации возможно протекание анодных процессов электрорастворения металла и выделение галогена ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$):



Осадок порошка золота (см. ур. (4)) после охлаждения ячейки находился на дне тигля.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пределы областей поляризации выбирали такими, чтобы заряд, прошедший через границу при анодной развертке потенциала, превосходил заряд при катодной. Таким образом, поверхность металла обновлялась, и получались воспроизводимые кривые. При линейной развертке потенциала (от стационарного) и его малом гармоническом изменении ($E = E_{\text{ст}} + vt + \Delta E \sin \omega t$) регистрировались зависимости: плотности тока поляризации (j), модуля и фазы адмитанса ($Y = dj/dE$), модуля $|\gamma'|$, фазы ($\arg \gamma'$) эстанса, иногда модуля 2-й (γ''), 3-й гармоник эстанса. При этом изменяли частоту (f от 0.5 до 50 кГц), температуру, состав электролита, природу металла (Au, Ag, Cu, Pt) [20–26]. Скорость развертки $v = 50$ мВ/с. Использовали свинцовый электрод сравнения.

Метод эстанса регистрирует механическое колебание электрода. Вызвать это колебание может зарядение двойного слоя и адсорбция на поляризуемом электроде (т.е. без переноса заряда). При этом регистрируется производная поверхностного натяже-

ния. Для этих условий можно использовать уравнения Гохштейна для равновесного эстанса (низкая частота):

$$(\partial\gamma/\partial q)_\vartheta = (\partial E/\partial\vartheta)_Q, \quad (8)$$

$$(\partial\gamma/\partial E)_\vartheta = -q - (\partial q/\partial\vartheta)_E, \quad (9)$$

где $\vartheta = \Delta\Omega/\Omega_0$ – относительное изменение площади, Q и q – заряд и его плотность. С ростом частоты проявляется неравновесность эстанса.

Другая причина механического колебания электрода (в областях фарадеевских процессов) связана с проходящим через границу переменным током, который из-за локального электрохимического эффекта Пельтье приводит к изменению температуры поверхности и ее тепловому расширению-сжатию. При этом регистрируется тепловой эстанс. Возможен случай совместного действия этих причин, например, выделение тепла адсорбции при изменении потенциала. Вклад теплового эстанса, монотонно изменяющегося со сдвигом потенциала, можно оценить в окрестности точки, где эстанс натяжения изменяет знак и проходит через ноль. При этом регистрируется приподнятый ноль эстанса. Разделение этих двух ортогональных величин проведено в [23].

Остается вопрос о применимости теории термогальванических процессов к этим системам в области значительной анодной поляризации. “Реакции на электродах идут при условиях, близких к равновесным по отношению к приэлектродным слоям солевых расплавов” [28]. Для Au в CsCl при $E > 1.0$ В (рис. 1) концентрация монохлорида золота в приэлектродном слое $>2\%$ [27], что достаточно для работы уравнения Нернста.

Тепловой эффект анодной полуреакции складывается из теплот Пельтье и Джоуля: $jW + j^2R$ [1, 56], где $R = R_{эл} + R_{п}$, соответственно сопротивление электролита и переходное сопротивление границы. Предполагается, что регистрируемый пьезосигнал пропорционален мощности g (обозначения аналогичны [1]).

Если постоянный ток j_0 и переменный ток $\Delta j \cos(\omega t)$ проходят через параллельно включенные R и C , то при измерении теплового q -эстанса $(\partial\gamma/\partial q)_{\text{тепл}}$ регистрируется сумма составляющих этих эффектов на частоте $\omega = 2\pi f$ [1, с. 56]:

$$g_r(\omega, j_0) = (W + 2Rj_0) \Delta j \cos(\omega t - \arctg \omega RC) / \sqrt{1 + (\omega RC)^2}. \quad (10)$$

Для двух значений постоянного тока $j_2 > j_1$ амплитуды теплового q -эстанса (этот анализ проведен по совету А.Я. Гохштейна):

$$g_r(\omega, j_1) = (W + 2Rj_1) \quad \text{и} \quad (11)$$

$$g_r(\omega, j_2) = (W + 2Rj_2), \quad \text{тогда} \quad (12)$$

относительное уменьшение теплового q -эстанса:

$$A = (g_r(\omega, j_2) - g_r(\omega, j_1)) / g_r(\omega, j_1) = 2R(j_2 - j_1) / (W + 2Rj_1) \quad (13)$$

при $j_1 = 64$ мА/см², $j_2 = 170$ мА/см², $A = 0.07$ (определено по рис. 1). Величину A лучше взять после выделения зависимости теплового эстанса от потенциала из регистрируемой зависимости эстанса аналогично [23].

Мы регистрировали E -эстанс, он связан с q -эстансом уравнением:

$$\partial\gamma/\partial E = \partial\gamma/\partial q \cdot \partial q/\partial E. \quad (14)$$

В этой области $R = 1/Y = 0.13$ Ом · см² [20, 21] почти не зависит от E и ω , проводимость ограничена сопротивлением электролита и перехода.

$$|\partial q/\partial E| = 1/R\omega = Y/\omega. \quad (15)$$

Таблица 1

| Система | Температура, К | Термопотенциал ϵ_0 , мВ/К | Ссылка |
|---|----------------|------------------------------------|--------|
| C, Cl ₂ /LiCl/Cl ₂ ,C | 973–1373 | –0.54 | [8] |
| C, Cl ₂ /NaCl/Cl ₂ ,C | 1173–1573 | –0.48...–0.415 | [8] |
| C, Cl ₂ /CsCl/Cl ₂ ,C | 973 | –0.533 | [8] |
| Cu/CuCl/Cu | 735–861 | –0.436 | [8] |
| Ag/AgCl/Ag | 728–1173 | –0.375...–0.44 | [8] |
| C/0.5% AgCl + NaCl + KCl/C | 973 | –0.272 | [9] |
| Ag/5% AgCl + CsCl/Ag | 1073 | –0.355 | [10] |
| Ag/5% AgBr + CsBr/Ag | 1073 | –0.444 | [33] |

Таблица 2. (1В = 23.06 ккал/эквивалент)

| № | Система | T, К | ΔS , э.е. | T ΔS , В |
|---|--|------|-------------------|------------------|
| 1 | Fe(CN) ₆ ⁴⁻ /Fe(CN) ₆ ³⁻ 0.2M _{вод} | 293 | | +0.41 [1] |
| 2 | Cu _т /CuCl _{расп} | 703 | +6.1 | +0.186 [8] |
| 3 | Ag _т /AgCl _{расп} | 728 | +5.7 | +0.18 [8] |
| 4 | Li _ж /LiCl _{расп} | 880 | –1.4 | –0.052 [8] |
| 5 | Na _ж /NaCl _{расп} | 1073 | –3.2 | –0.152 [8] |
| 6 | Cs _ж /CsCl _{расп} | 918 | –5.9 | –0.234 [8] |
| 7 | K _т /KCl _{расп} | 1030 | –23.8 | –1.075 [8] |

При неизменных R и ω , полагаем возможным использовать относительное изменение теплового E -эстанса (предположив, что оно равно относительному изменению теплового q -эстанса) для оценки величины теплоты Пельтье:

$$W = 2R(j_2 - j_1)/A - 2Rj_1 = -0.38 \text{ В.} \quad (16)$$

и коэффициента Зеебека (термопотенциал) при 1000 К:

$$\epsilon_0 = W/T = -0.38 \text{ мВ/К.} \quad (17)$$

Для термогальванических реакций (5)–(7) в некоторых случаях известны термопотенциалы (табл. 1).

Значение полученной величины сравнимо с литературными данными. В работе [8] о локальном эффекте Пельтье указано, что поглощение тепла при анодном растворении металла и выделение тепла при катодном осаждении приводит к переходу от изотермических условий к неизотермическим. Электрокристаллизация в поле градиента температуры позволяет получать плотные или рыхлые осадки [29, с. 143], т.е. оптимизировать процессы. Оценить знаки и величину теплового эффекта анодного электро-растворения можно: приближенно по величине термопотенциалов или расчетом по разности энтропии металла и парциальной энтропии иона. Если энтропия металла меньше, тепловой эффект положительный (поглощение тепла) (табл. 2, 1–3 строки), энтропия металла больше – 5–7 строки, близки – строка 4.

Необходимые данные термо-ЭДС изучаемых систем доступны прямому измерению. Для этого ячейку с двумя обратимыми полуэлементами (Au, Ag, Cu и др. в расплаве, содержащем их ионы) нужно поместить в печь с двумя температурными зонами и измерить ЭДС, аналогично [10, 30]. Для золотых электродов придется обеспечить равновесное парциальное давление хлора. Мы проводили прямое измерение темпера-

туры Au и Ag электродов, изготовленных в виде пробирок, внутри которых помещали ХА термопару. При пропускании тока 0.1–0.2 А/см² электрод охлаждался на 1–2 К. Данные электрохимической калориметрии могут дать новую полезную информацию.

При линейном сдвиге потенциала изменяется концентрация активного вещества в приэлектродном слое по уравнению Нернста. При этом могут изменяться коэффициенты Зеебека и Пельтье аналогично [1, с. 48, 10, 13].

Мощность теплоты Пельтье, рассчитанная по данным, приведенным на рис. 1: $Wj_2 = 60$ мВт/см², что заметно больше тепла Джоуля $Rj_2^2 = 3.8$ мВт/см².

Оценим порядок величины E -эстанса в области электрорастворения. В этой области полагаем переменный ток активным фарадеевским, величина адмитанса приведена в [20, 21]

$$\Delta j = \omega \cdot \Delta q = Y \cdot \Delta E. \quad (18)$$

В регистрируемой величине эстанса предполагаем преобладающим вклад теплового эстанса, поверхностное натяжение не меняется [23], с учетом уравнений (14), (15):

$$(\partial\gamma/\partial q)_{\text{тепл}} = (\partial\gamma/\partial E)_{\text{тепл}} \cdot \omega/Y = W, \quad (19)$$

$$(\partial\gamma/\partial E)_{\text{тепл}} = WY/\omega = (0.38 \text{ В} \cdot 6 \text{ См/см}^2)/2 \cdot 3.14 \cdot 4.8 \cdot 10^3 \text{ Гц} = 75 \text{ мкКл/см}^2. \quad (20)$$

Здесь $W = -0.38$ В, частота $f = 4.8$ кГц, $Y = 6$ См/см².

При этом постоянный ток $j_2 = 0.17$ А/см² за 1 с переносит через границу 0.17 Кл/см², что в 2300 раз больше, чем тепловой E -эстанс. Отметим, что тепловой E -эстанс уменьшается с ростом частоты, такое объяснение частотной зависимости эстанса приведено в [20].

В области поляризуемости переменный ток расходуется на зарядку емкости и адсорбцию, регистрируется изменение поверхностного натяжения. Оценим порядок E -эстанса в точке, где $\partial\gamma/\partial q = 0.38$ В:

$$\partial\gamma/\partial E = (\partial\gamma/\partial q) \cdot C = 0.38 \text{ В} \cdot 10^{-4} \text{ Ф/см}^2 = 38 \text{ мкКл/см}^2. \quad (21)$$

Эта величина E -эстанса равна плотности заряда, если второе слагаемое уравнения (9) близко к нулю (это не доказано). Величина емкости $C = 100$ мкФ/см² взята из [31].

Вариант q -эстанса имеет ряд преимуществ по сравнению с E -эстансом, вероятно, поэтому выбран в качестве основного автором метода [1] и развит в [32].

Отметим, что экспериментальная величина A в (13) уменьшается с ростом частоты. Расчет W по (16) приводит при этом к его увеличению, что не согласуется с подходом [7]. Решение проблемы калибровки эстанса требует продолжения. Надеемся, что высказанные предположения дадут стимул для новых идей и исследований в этой области электрохимии расплавленных электролитов.

ВЫВОДЫ

1. Намечены подходы решения проблемы калибровки эстанса в расплавленных электролитах.

2. Оценены коэффициенты Пельтье и Зеебека для полуреакции анодного растворения золота в расплаве CsCl.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гохштейн А.Я. Поверхностное натяжение твердых тел и адсорбция. М.: Наука, 1976.
2. Гохштейн А.Я. Электролиз и поверхностные явления. К 200-летию публикации Вольта о первом источнике постоянного тока // Успехи физических наук. 2000. 170. № 7. С. 779–804.
3. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967.

4. Темкин М.И., Хорошин А.В. К теории термоэлектрических явлений в растворах электролитов // Ж.Ф.Х. 1952. **26**. № 4. С. 500–508.
5. Гохштейн А.А. О расчете энтропии движущейся частицы // Электрохимия. 1995. **31**. № 6. С. 667–668.
6. Графов Б.М. Частотная зависимость теплоты Пельтье идеально поляризуемого электрода // Электрохимия. 1992. **28**. № 2. С. 147–151.
7. Ротенберг З.А. Частотная зависимость теплоты Пельтье // Электрохимия. 1997. **33**. № 2. С. 155–158.
8. Марков Б.Ф., Кузякин Е.Б. Термогальванические элементы с индивидуальными расплавленными солями // Успехи химии. 1972. **XLI**. № 3. С. 459–473.
9. Городский А.В., Кузякин Е.Б., Кузьминский Е.В. Определение электрохимического эффекта Пельтье в расплавленных и водных электролитах // Украинский химический журнал. 1978. **44**. № 2. С. 115–121.
10. Sinistry C., Pezzati E. Thermoelectric properties in silver chloride-alkali chloride fused mixtures // Z.Naturforsch. 1970. **25a**. P. 893–897.
11. Поляков П.В., Бурнакин В.В. Температурные эффекты при выделении металлов из разбавленных хлоридов I. Электролиз хлористого серебра // Электрохимия. 1972. **8**. № 1. С. 26–29.
12. Бурнакин В.В., Поляков П.В. Исследование кинетики выделения серебра из разбавленных нитратов // Изв. ВУЗ. Цветная металлургия. 1971. № 4. С. 51–54.
13. Поляков П.В., Гронь Н.Л., Тимофеева М.Е. О связи тепловых эффектов на электродах с термопотенциалами // Изв. ВУЗ. Цветная металлургия. 1973. № 2. С. 36–39.
14. Гронь Н.Л., Поляков П.В. Тепловые эффекты на отдельном электроде в расплавленных электролитах в условиях лимитирующей стадии массопереноса // Электрохимия. 1981. **17**. № 11. С. 1607–1612.
15. Поляков П.В., Бурнакин В.В. Температурные эффекты при выделении хлора из расплавов // Электрохимия. 1972. **8**. № 5. С. 658–661.
16. Fischer W. Die Thermocraft einiger Zellen des Typs $\text{Cl}_2/\text{T geschmolzenes Clorid} / \text{T} + \Delta\text{T Cl}_2$ // Z. Naturforsch. 1966. **21a**. P.281–286.
17. Поляков П.В. Массо- и теплоперенос при электролизе расплавленных солей. Диссертация д. х. н., Красноярск. 1980.
18. Kjelstrup S., Qien J., Haarberg G.M. The Peltier heating of the aluminium cathode in contact with cryolyte-alumina melts // El. Acta. 2000. **45**. P. 2707–2717.
19. Flem B.E., Xu Q., Kjelstrup S., Sterten A. Thermoelectric powers of cells with $\text{NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ melts // J. Non-Equilib. Thermodyn., 2001. **26**. P. 125–151.
20. Пастухов Ю.Г. Дифференциальное поверхностное натяжение твердых металлов подгруппы меди в расплавах галогенидов щелочных металлов. Дис. ... канд. хим. наук, Екатеринбург, 1994.
21. Пастухов Ю.Г. Эстанс золота в расплавах галогенидов цезия // Электрохимия. 1994. **30**. № 8. С. 997–1007.
22. Пастухов Ю.Г. Эстанс золота в расплавах галогенидов натрия и влияние на него выделения щелочного металла // Расплавы. 2015. № 2. С. 88–100.
23. Пастухов Ю.Г. Расчет вклада теплового эстанса в экспериментальную величину эстанса золотого электрода в расплавленном CsCl // Расплавы. 2015. № 3. С. 71–82.
24. Пастухов Ю.Г. Эстанс золота в расплавленном LiCl и влияние природы катиона на потенциалы нулей эстанса Au в расплавленных хлоридах щелочных металлов // Расплавы. 2017. № 4. С. 320–334.
25. Пастухов Ю.Г. Исследование поверхности Au, Ag, Cu и Pt электродов в расплавленных солях методом эстанса // Труды Всесоюзной школы по электрохимии. Свердловск: УрО АН СССР. 1991. **2**. С. 86–100.
26. Pastukhov Yu. Differential surface tension of solid metals/ molten alkali halides interfaces // Electrochimica Acta. 1995. **40**. № 9. P. 1191–1197.
27. Салтыкова Н.А., Семерикова О.Л., Барабошкин А.Н. Равновесные потенциалы золота в расплавах эвтектики NaCl-KCl-CsCl // Электрохимия. 1995. **31**. № 12. С. 1325–1328.
28. Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука, 1973.
29. Барабошкин А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. Москва: Наука, 1976.
30. Sinistry C. The thermoelectric power of the molten systems $(\text{Ag} + \text{Li})\text{NO}_3$, $(\text{Ag} + \text{Na})\text{NO}_3$, $(\text{Ag} + \text{K})\text{NO}_3$ // Z. Naturforsch. 1965. **21a**. P.753–755.
31. Кириллова Е.В., Докашенко С.И., Степанов В.П. Емкость и импеданс границы раздела поликристаллического золота с расплавами хлоридов щелочных металлов // Расплавы. 2008. № 4. С. 74–79.
32. Степанов В.П., Ситников Л.В. Поверхностные свойства упругодеформируемого медного электрода в расплавах хлоридов щелочных металлов // Расплавы. 2013. № 6. С. 51–64.

33. Pezzati E. Thermoelectric properties in silver bromide-alkali bromide fused mixtures // *Z. Naturforsch.* 1970. **25a**. P. 898–900.

ABOUT HEAT CALIBRATION OF ESTANCIA IN MOLTEN ELECTROLYTE AND ESTIMATES OF COEFFICIENTS PELTIER AND SEEBECK

Yu. G. Pastukhov

*Institute of High-Temperature Electrochemistry,
Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

It is proposed to use the electrochemical Peltier heat of the anode dissolution reaction for thermal calibration of the estance of the studied metal electrode. A change in the electrode potential leads to a gradual transition from a double-layer process of charging and adsorption to the region of a reversible electrode. The use of thermal estance data for gold in the CsCl melt made it possible to estimate the value of the Peltier and Seebeck coefficients for this half-reaction.

Keywords: Peltier electrochemical heat, Seebeck coefficient, surface tension of a solid electrode, piezoacoustic response during potential modulation, molten alkali metal halides, gold, anodic dissolution, halogen evolution, thermal estance

REFERENCES

- Gokhshtein A.Ya. Poverkhnostnoye natyazheniye tverdykh tel i adsorbtsiya [Surface tension of solids and adsorption]. M.: Nauka, 1976. (in Russian).
- Gokhshtein A.Ya. Elektroliz i poverkhnostnyye yavleniya. K 200-letiyu publikatsii Vol'ta o pervom istochnike postoyannogo toka [Electrolysis and surface phenomena. On the 200th anniversary of Volta's publication of the first direct current source] // *Uspekhi Fizicheskikh Nauk.* 2000. **170**. № 7. P. 779–804. (in Russian).
- Haase R. Termodinamika neobratimyykh protsessov [Thermodynamics of irreversible processes]. M.: Mir, 1967. (in Russian).
- Temkin M.I., Khoroshin A.V. K teorii termoelektricheskikh yavleniy v rastvorakh elektrolitov [On the theory of thermoelectric phenomena in electrolyte solutions] // *Zh. F. Kh.* 1952. **26**. № 4. P. 500–508. (in Russian).
- Gokhshtein A.Ya. O raschete entropii dvizhushcheyasya chastitsy [On the calculation of the entropy of a moving particle] // *Elektrokimiya.* 1995. **31**. № 6. P. 667–668. (in Russian).
- Counts B.M. Chastotnaya zavisimost' teploty Pel't'ye ideal'no polarizuyemogo elektroda [The frequency dependence of the Peltier heat of an ideally polarizable electrode] // *Elektrokimiya.* 1992. **28**. № 2. P. 147–151. (in Russian).
- Rotenberg Z.A. Chastotnaya zavisimost' teploty Pel't'ye [Frequency dependence of Peltier heat] // *Elektrokimiya.* 1997. **33**. № 2. P. 155–158. (in Russian).
- Markov B.F., Kuzyakin E.B. Termogal'vanicheskiye elementy s individual'nymi rasplavlennymi solyami [Thermal galvanic elements with individual molten salts] // *Uspekhi khimii.* 1972. **XLI**. № 3. P. 459–473. (in Russian).
- City A.V., Kuzyakin E.B., Kuzminsky E.V. Opredeleniye elektrokhimicheskogo efekta Pel't'ye v rasplavlennykh i vodnykh elektrolitakh [Determination of the electrochemical Peltier effect in molten and aqueous electrolytes] // *Ukrainian Chemical Journal.* 1978. **44**. № 2. P. 115–121. (in Russian).
- Sinistry C., Pezzati E. Thermoelectric properties in silver chloride-alkali chloride fused mixtures // *Z. Naturforsch.* 1970. **25a**. P. 893–897.
- Polyakov P.V., Burnakin V.V. Temperaturnyye efekty pri vydelenii metallov iz razbavlenykh khloridov I. Elektroliz khloristogo serebra [Temperature effects in the separation of metals from dilute chlorides I. Electrolysis of silver chloride] // *Elektrokimiya.* 1972. **8**. № 1. P. 26–29. (in Russian).
- Burnakin V.V., Polyakov P.V. Issledovaniye kinetiki vydeleniya serebra iz razbavlenykh nitratov [Investigation of the kinetics of silver release from dilute nitrates] // *Izv. VUZ. Non-ferrous metallurgy.* 1971. № 4. P. 51–54. (in Russian).
- Polyakov P.V., Gron N.L., Timofeeva M.E. O svyazi teplovykh effektov na elektrodakh s termopotentsialami [On the relationship of thermal effects on electrodes with thermal potentials] // *Izv. VUZ. Non-ferrous metallurgy.* 1973. № 2. P. 36–39. (in Russian).
- Gron N.L., Polyakov P.V. Teplovyye efekty na otdel'nom elektrode v rasplavlennykh elektrolitakh v usloviyakh limitiruyushchey stadii massoperenosa [Thermal effects on a separate electrode in

- molten electrolytes under the conditions of the limiting stage of mass transfer] // *Elektrokhimiya*. 1981. **17**. № 11. P. 1607–1612. (in Russian).
15. Polyakov P.V., Burnakin V.V. Temperaturnyye efekty pri vydelenii khloro iz rasplavov [Temperature effects in the evolution of chlorine from melts] // *Elektrokhimiya*. 1972. **8**. № 5. P. 658–661. (in Russian).
 16. Fischer W. Die Thermocraft einiger Zellen des Typs Cl_2/T geschmolzenes Chlorid $/\text{T} + \Delta\text{T}$ Cl_2 // *Z. Naturforsch.* 1966. **21a**. P. 281–286.
 17. Polyakov P.V. Masso- i teploperenos pri elektrolize rasplavlennykh soley [Mass and heat transfer during the electrolysis of molten salts]. The dissertation of Dhn., Krasnoyarsk. 1980. (in Russian).
 18. Kjelstrup S., Qien J., Haarberg G.M. The Peltier heating of the aluminium cathode in contact with cryolyte-alumina melts // *El. Acta*. 2000. **45**. P. 2707–2717.
 19. Flem B.E., Xu Q., Kjelstrup S., Sterten A. Thermoelectric powers of cells with $\text{NaF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ melts // *J. Non-Equilib. Thermodyn.* 2001. **26**. P. 125–151.
 20. Pastukhov Yu.G. Differential'noye poverkhnostnoye natyazheniye tverdykh metallov podgruppy medi v rasplavakh galogenidov shchelochnykh metallov [Differential surface tension of solid metals of a subgroup of copper in melts of alkali metal halides]. The dissertation of Khn, Ekaterinburg, 1994. (in Russian).
 21. Pastukhov Yu.G. Estans zolota v rasplavakh galogenidov tseziya [Estanes gold in melts of cesium halides] // *Elektrokhimiya*. 1994. **30**. № 8. P. 997–1007. (in Russian).
 22. Pastukhov Yu.G. Estans zolota v rasplavakh galogenidov natriya i vliyaniye na nego vydeleniye shchelochnogo metalla [Gold estans in melts of sodium halides and the influence of alkali metal precipitation on it] // *Rasplavy*. 2015. № 2. P. 88–100. (in Russian).
 23. Pastukhov Yu.G. Raschet vklada teplovogo estansa v eksperimental'nyu velichinu estansa zoloto-g elektroda v rasplavlennom CsCl [Calculation of the contribution of thermal estance to the experimental value of the gold electrode estance in molten CsCl] // *Rasplavy*. 2015. № 3. P. 71–82. (in Russian).
 24. Pastukhov Yu.G. Estans zolota v rasplavlennom LiCl i vliyaniye prirody kationa na potentsialy nuley estansa Au v rasplavlennykh khloridakh shchelochnykh metallov [Gold estans in molten LiCl and the influence of the nature of the cation on the potentials of zeros of estance Au in molten alkali metal chlorides] // *Rasplavy*. 2017. № 4. S. 320–334. (in Russian).
 25. Pastukhov Yu.G. Issledovaniye poverkhnosti Au, Ag, Cu i Pt elektrodov v rasplavlennykh solyakh metodom estansa [Investigation of the surface of Au, Ag, Cu, and Pt electrodes in molten salts by the estance method] // *Transactions of the All-Union School of Electrochemistry*. Sverdlovsk: Ural Branch of the USSR Academy of Sciences. 1991. 2. P. 86–100. (in Russian).
 26. Pastukhov Yu. Differential surface tension of solid metals/ molten alkali halides interfaces // *Electrochimica Acta*. 1995. **40**. № 9. P. 1191–1197.
 27. Saltykova N.A., Semerikova O.L., Baraboshkin A.N. Ravnovesnyye potentsialy zolota v rasplavakh evtetikki NaCl–KCl–CsCl [Equilibrium potentials of gold in eutectic melts NaCl–KCl–CsCl] // *Elektrokhimiya*. 1995. **31**. № 12. P. 1325–1328. (in Russian).
 28. Smirnov M.V. Elektroodnyye potentsialy v rasplavlennykh khloridakh [Electrode potentials in molten chlorides]. M.: Nauka, 1973. (in Russian).
 29. Baraboshkin A.N. Elektrokristallizatsiya metallov iz rasplavlennykh soley [Electrocrystallization of metals from molten salts]. Moscow: Nauka, 1976. (in Russian).
 30. Sinistry C. The thermoelectric power of the molten systems $(\text{Ag} + \text{Li})\text{NO}_3$, $(\text{Ag} + \text{Na})\text{NO}_3$, $(\text{Ag} + \text{K})\text{NO}_3$ // *Z. Naturforsch.* 1965. **21a**. P.753–755.
 31. Kirillova E.V., Dokashenko S.I., Stepanov V.P. Yemkost' i impedans granitsy razdela polikristallicheskogo zolota s rasplavami khloridov shchelochnykh metallov [Capacity and impedance of the interface between polycrystalline gold and melts of alkali metal chlorides] // *Rasplavy*. 2008. № 4. P. 74–79. (in Russian).
 32. Stepanov V.P., Sitnikov L.V. Poverkhnostnyye svoystva uprugodeformiruyemogo mednogo elektroda v rasplavakh khloridov shchelochnykh metallov [Surface properties of an elastically deformable copper electrode in melts of alkali metal chlorides] // *Rasplavy*. 2013. № 6. P. 51–64. (in Russian).
 33. Pezzati E. Thermoelectric properties in silver bromide-alkali bromide fused mixtures // *Z. Naturforsch.* 1970. **25a**. P. 898–900.