

УДК 544.651.13

В.В. Соловійов<sup>1</sup>, С.С. Коваленко<sup>1,2</sup>

## КІНЕТИКА ЕЛЕМЕНТАРНИХ АКТИВ ОКИСНО- ВІДНОВНИХ РЕАКЦІЙ НА МЕЖІ ФАЗ «ТВЕРДЕ ТІЛО–ЕЛЕКТРОЛІТ»

<sup>1</sup> Полтавський національний технічний університет ім. Юрія Кондратюка  
просп. Першотравневий, 24, Полтава, 36011, Україна

<sup>2</sup> Інститут математики Національної академії наук України  
вул. Терещенківська, 3, Київ, 01601, Україна, E-mail : kovalenko@imath.kiev.ua

*У рамках квантово-механічної теорії елементарного акту неадіабатичних електрохімічних реакцій з використанням моделі сферично-симетричної ізотропної зони проведено розрахунок струмів розряду електрохімічно-активних частинок на межі фаз «тверде тіло – електроліт». Показано, що існуючі у літературі аналоги є окремими випадками отриманих нами результатів. Знайдено значення середньої густини квантових станів у валентній зоні та зоні провідності речовини твердотілого електрода при гетерогенному перенесенні заряду.*

**Ключові слова:** елементарний акт реакції обміну, квантово-механічна теорія, густина квантових станів

### ВСТУП

Однією із сучасних теорій елементарного акту перенесення заряду на межі фаз «тверде тіло–полярна рідина» є квантово-механічна теорія, основні положення якої були закладені Р.Р. Догондзе, Ю.А. Чізмаджевим та А.М. Кузнєцовим в першій половині 60-х років ХХ ст. [1–7]. В останні кілька десятиліть зусилля дослідників, що працювали в рамках цієї теорії, були спрямовані як на вдосконалення добре відомих теоретичних положень, так і на розвиток нових теоретичних уявлень, присвячених, зокрема, питанням гетерогенного перенесення протона та важких іонів на межі різних фаз, теоретичного моделювання гетерогенних процесів за участю нових електродних матеріалів, таких як високотемпературні надпровідники та нанотрубки тощо (див. [8–10]).

В той же час слід зауважити, що квантово-механічна теорія гетерогенного перенесення заряду на межі фаз «напівпровідник (діелектрик)–електроліт», яка була створена Р.Р. Догондзе та ін. [3–6], не набула подальшого розвитку. Відзначимо, що основні висновки цієї теорії загалом співпадають з головними положеннями напівфеноменологічної теорії елементарного акту

електрохімічних реакцій, що була розроблена Х. Герішером на початку 60-х років ХХ ст. (див. [11, 12]). Існуючі теорії лише якісно описують електрохімічні процеси на напівпровідникових (діелектричних) електродах.

В рамках існуючої квантово-механічної теорії елементарного акту неадіабатичного перенесення заряду на межі фаз «напівпровідник–електроліт» розрахунок струмів розряду електрохімічно-активних частинок (ЕАЧ) проводився за деяких додаткових умов та спрощень, найсуттєвішими серед яких є:

1) нехтування реальною геометрією ЕАЧ, що розряджаються на електроді (модель точкових зарядів);

2) введення припущення про відсутність специфічної адсорбції ЕАЧ на поверхні електрода;

3) припускається, що розряд ЕАЧ відбувається на відстані максимального наближення частинки до електрода, тобто з поверхні шару Гельмгольца;

4) газ вільних носіїв заряду в напівпровідниковому (діелектричному) електроді вважається невиродженим (статистика Максвела–Больцмана);

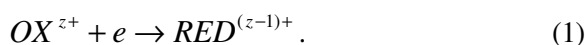
5) припускається, що густина  $\rho = \rho(E)$  квантових станів у напівпровіднику слабо залежить від енергії  $E$ , тобто фактично

використовується модель  $\rho(E) = \rho = \text{const}$ , а сама стала  $\rho$  виступає параметром теорії.

В цій статті проведено розрахунок струмів розряду ЕАЧ на твердотільному електроді, відмовившись від останнього обмеження з наведених припущень. Натомість для густини квантових станів у зоні провідності (валентній зоні) ми будемо використовувати стандартний закон для густини квантових станів поблизу дна ізотропної сферично-симетричної зони. Також для струмів розряду будуть отримані точні аналітичні вирази, на відміну від ранніх робіт, де для шуканих струмів були отримані лише асимптотичні вирази за певних додаткових обмежень на наявні в теорії параметри.

#### КІНЕТИКА ЕЛЕМЕНТАРНОГО АКТУ ПЕРЕНЕСЕННЯ ЕЛЕКТРОНА НА ТВЕРДОТІЛЬНОМУ ЕЛЕКТРОДІ

Розглянемо елементарний акт розряду ЕАЧ, що знаходиться в електроліті, на поверхні твердотільного електрода:



У відповідності із загальною теорією [4] густина струму в системі може бути подана у вигляді

$$j = j_{ns} - j_{sn} = (j_{ns}^{(e)} + j_{ns}^{(p)}) - (j_{sn}^{(e)} + j_{sn}^{(p)}), \quad (2)$$

де  $j_{ns}$  та  $j_{sn}$  – відповідно густини анодного та катодного струмів, верхні індекси  $e$  та  $p$  вказують на тип зони ( $e$  – зона провідності,  $p$  – валентна зона).

Зв'язок між катодним  $j_{sn}$  та анодним  $j_{ns}$  струмами є таким:

$$j_{ns} = j_{sn} \cdot e^{e\eta/kT}, \quad (3)$$

де  $\eta$  – перенапряга в об'ємі електрода,  $k$  – стала Больцмана,  $e$  – заряд електрона.

Зауважимо, що остання формула справедлива як для діркової  $j^{(p)}$  так і для електронної  $j^{(e)}$  складових густини струму розряду, тобто

$$j_{ns}^{(p)} = j_{sn}^{(p)} \cdot e^{e\eta/kT}, \quad (4)$$

$$j_{ns}^{(e)} = j_{sn}^{(e)} \cdot e^{e\eta/kT}. \quad (5)$$

Приймаючи до уваги припущення, зроблені у вступі, а також додатково вважаючи (для спрощення подальших викладок), що відхилення від рівноваги в електроді є малим, та нехтуючи падінням потенціалу у дифузійному шарі електроліту для густин катодного струму  $j_{sn}^{(p)}$  та  $j_{sn}^{(e)}$ , можна записати такі вирази [4, 10]:

$$j_{sn}^{(p)} = e c_{ox} l_{ef} \int_{-\infty}^{E_p} \rho_p(E) W(E, \eta) dE, \quad (6)$$

$$j_{sn}^{(e)} = e c_{ox} l_{ef} \int_{E_e}^{+\infty} \rho_e(E) W(E, \eta) \exp\left(-\frac{E - E_F}{kT}\right) dE, \quad (7)$$

де  $c_{ox}$ ,  $c_{red}$  – концентрації відповідно окисненої та відновленої форм ЕАЧ в об'ємній фазі електроліту,  $l_{ef}$  – товщина ефективної реакційної області,  $E_F$  – рівень Фермі,  $E_p = E_F - \Delta_p + e(\phi_n - \phi_k)$ ,  $E_e = E_F + \Delta_e + e(\phi_n - \phi_k)$ ,  $\phi_n$  та  $\phi_k$  – потенціали в об'ємі електрода та в місці контакту з електролітом,  $\Delta_{p,e}$  – відстані від рівня Фермі до відповідно вершини валентної зони та від дна зони провідності до рівня Фермі в глибині електрода;  $W(E, \eta)$  – ймовірність одноелектронного переходу, яка має вигляд [1]

$$W(E, \eta) = \left(\frac{\pi}{\hbar^2 kT \lambda}\right)^{1/2} |L_{sf}|^2 \exp\left\{-\frac{(\lambda + \Delta G^0(E, \eta))^2}{4\lambda kT}\right\}, \quad (8)$$

де  $\lambda$  – повна енергія реорганізації системи,  $L_{sf}$  – інтеграл обміну, що припускається сталою величиною,

$$\Delta G^0(E, \eta) = e\eta + kT \ln \frac{c_{ox}}{c_{red}} - (E - E_F) - \text{вільна}$$

енергія Гібса реакції;  $\rho_p(E)$  та  $\rho_e(E)$  – густини квантових станів відповідно у валентній зоні та зоні провідності електрода.

Як впливає з формул (6) та (7), залежність струмів розряду ЕАЧ від зонної структури електрода визначається, в основному, особливостями дна зони провідності та верхньої межі валентної зони. Із зонної теорії твердого тіла відомо, що, наприклад, для напівпровідників (особливо з вузькою забороненою зоною) ця структура може бути досить складною [13, 14]. Проте в перших роботах з квантово-механічної теорії елементарного акту неадиабатичних електро-

хімічних реакцій на напівпровідниковому електроді [3–5] припускалось, що функція  $\rho(E)$  слабо залежать від енергії, а тому її можна винести за знаки інтегралів, тобто використовувалася модель  $\rho(E) = \text{const}$ . Слід відзначити, що ця величина фігурувала як параметр теорії без конкретизації її значення. Пізніше Р.Р. Догондзе та ін. [15], припускаючи, що концентрації електронів та дірок відповідно в зоні провідності та у валентній зоні є малими, у рамках стандартної моделі структури краю ізотропної сферично-симетричної зони

$$\rho_p(E) = \frac{m_p^*}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{2m_p^*(E_p - E)}, \quad (9)$$

$$\rho_e(E) = \frac{m_e^*}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{2m_e^*(E - E_e)}, \quad (10)$$

де  $m_p^*$  та  $m_e^*$  – ефективні маси дірки та електрона поблизу краю відповідної зони, отримали наближену оцінку для енергії рівня  $E^*$  найбільш імовірного перенесення електрона:  $E^* - E_e \cong kT$  для зони провідності та

$E_p - E^* \cong kT$  для валентної зони. Відзначимо, що до аналогічного результату прийшов і Х. Герішер у рамках напівфеноменологічної теорії [11].

Ми провели розрахунок струмів розряду  $j_{sn}^{(p)}$  та  $j_{sn}^{(e)}$  з урахуванням залежностей (9) та (10) для густин квантових станів. В цьому випадку інтеграли у формулах (6) та (7) можуть бути обчислені точно без уведення будь-яких додаткових припущень на відміну від підходу Р.Р. Догондзе та його співавторів. Не зупиняючись на складних технічних обрахунках, наведемо лише остаточний результат:

$$j_{sn}^{(p)} = j_0^{(p)} \exp\left\{-\beta_p \cdot \frac{e\eta_k}{kT}\right\}, \quad (11)$$

$$j_{sn}^{(e)} = j_0^{(e)} \exp\left\{(1-\beta_e) \cdot \frac{e\eta_k}{kT} - \frac{e\eta}{kT}\right\}, \quad (12)$$

де  $j_0^{(p)}$  та  $j_0^{(e)}$  – дірковий та електронний струми обміну, які мають відповідно такий вигляд:

$$j_0^{(p)} = A_p N_p \exp\left\{-\frac{(\lambda + \Delta_p - e(\varphi_n^0 - \varphi_k^0))^2}{8\lambda kT}\right\} D^{-3/2} \left[\frac{\lambda + \Delta_p - e(\varphi_n^0 - \varphi_k^0)}{\sqrt{2\lambda kT}}\right], \quad (13)$$

$$j_0^{(e)} = A_e N_e \exp\left\{-\frac{(\lambda + \Delta_e + e(\varphi_n^0 - \varphi_k^0))^2}{8\lambda kT}\right\} D^{-3/2} \left[\frac{\lambda + \Delta_e + e(\varphi_n^0 - \varphi_k^0)}{\sqrt{2\lambda kT}}\right], \quad (14)$$

де  $A_{p,e} = \frac{e l_{ef}}{\hbar} |L_{sf}|^2 \left(\frac{\pi}{\lambda kT}\right)^{1/2} \left(\frac{2\lambda}{kT}\right)^{3/4} c_{red}^{\beta_{p,e}} c_{ox}^{1-\beta_{p,e}}$ ,

$N_p$  та  $N_e$  – ефективні густини квантових станів відповідно у валентній зоні та зоні провідності,  $\varphi_n^0$  та  $\varphi_k^0$  – рівноважні потенціали в об'ємі напівпровідника та на контакті з електролітом,  $\eta_k = \varphi_k - \varphi_k^0$  – перенапряга на контакті з електролітом,  $D_{-3/2}(x)$  – функція Вебера–Ерміта [16].

У (11) та (12) величини  $\beta_p$  та  $\beta_e$ , які є коефіцієнтами пропорційності між зміною

енергії активації та теплоти реакції, тобто коефіцієнтами, які входять у співвідношення Бренстеда, мають такий вигляд:

$$\beta_p = \frac{1}{2} + \frac{\Delta_p - e(\varphi_n^0 - \varphi_k^0)}{2\lambda},$$

$$\beta_e = \frac{1}{2} - \frac{\Delta_e + e(\varphi_n^0 - \varphi_k^0)}{2\lambda}. \quad (15)$$

Формули (11) та (12) є загальними виразами для струмів розряду ЕАЧ на межі фаз «тверде тіло–електроліт». В той же час за деяких додаткових фізично вмотивованих припущень вирази для струмів обміну  $j_0^{(p)}$  та

$j_0^{(e)}$  можуть бути додатково спрощені. Оскільки аналіз є аналогічним як для електронного, так і для діркового струмів обміну, то обмежимося розглядом струму  $j_0^{(p)}$ .

Перш за все відзначимо, що для більшості реакцій обміну повна енергія реорганізації  $\lambda$  системи є великою величиною ( $\cong 10$  eВ), а отже,  $\lambda \gg kT$ . Це означає, що для дробу, який стоїть під знаком функції Вебера–Ерміта  $D_{-3/2}(x)$  має місце співвідношення

$$\frac{\lambda + \Delta_p - e(\varphi_n^0 - \varphi_k^0)}{\sqrt{2\lambda kT}} \gg 1. \quad (16)$$

Застосовуючи відоме розкладання цієї функції у асимптотичний ряд [16]

$$D_{-3/2}(z) = z^{-3/2} \cdot e^{-z^2/4} + O(z^{-2}), \quad z \rightarrow +\infty, \quad (17)$$

де  $z = \frac{\lambda + \Delta_p - e(\varphi_n^0 - \varphi_k^0)}{\sqrt{2\lambda kT}}$ , після відповідних обрахунків отримуємо

$$j_0^{(p)} \approx \frac{e l_{ef}}{\hbar} |L_{sf}|^2 \left( \frac{8\pi}{kT} \right)^{1/2} \frac{\lambda N_p c_{red}^{\beta_p} c_{ox}^{1-\beta_p}}{(\lambda + \Delta_p - e(\varphi_n^0 - \varphi_k^0))^{3/2}} \exp \left\{ - \frac{(\lambda + \Delta_p - e(\varphi_n^0 - \varphi_k^0))^2}{4\lambda kT} \right\}. \quad (18)$$

Вираз (18) не може бути додатково спрощений, наприклад, у випадку широкозонного напівпровідникового електрода, коли  $\lambda \cong \Delta_p$ . У випадку  $\lambda \gg \Delta_p$  для  $\beta_p$  отримуємо наближену рівність

$$\beta_p = \frac{1}{2} + \frac{\Delta_p - e(\varphi_n^0 - \varphi_k^0)}{2\lambda} \approx \frac{1}{2}. \quad (19)$$

Враховуючи (19), вираз (18) набуває вигляду

$$j_0^{(p)} \approx \frac{e l_{ef}}{\hbar} |L_{sf}|^2 \left( \frac{8\pi}{\lambda kT} \right)^{1/2} N_p \sqrt{c_{ox} c_{red}} \exp \left\{ - \frac{(\lambda + \Delta_p - e(\varphi_n^0 - \varphi_k^0))^2}{4\lambda kT} \right\}. \quad (20)$$

Припущення, які були використані при отриманні формули (20), є аналогічними до тих, які були використані раніше у роботах [3, 4]. Порівнюючи формулу (20) з результатами роботи [4] (див., формулу (29)), отримуємо значення сталої  $\rho_p$ , яка за своїм фізичним сенсом є середнім значенням квантових станів у валентній зоні речовини електрода при гетерогенному перенесенні заряду, значення якої не було отримано у роботах Р.Р. Догондзе та ін.:

$$\rho_p = \frac{\sqrt{2}}{kT} N_p. \quad (21)$$

З останньої формули видно, що  $\rho_p$  прямо пропорційна ефективній густині квантових

станів у валентній зоні  $N_p$  з коефіцієнтом пропорційності  $\frac{\sqrt{2}}{kT}$ .

Знайдемо значення енергетичного рівня  $\tilde{E}$  у валентній зоні, що відповідає отриманому значенню  $\rho_p$ , тобто  $\rho_p = \rho_p(\tilde{E})$ . Приймаючи до уваги (9), легко отримуємо

$$E_p - \tilde{E} = \frac{\pi}{2} kT \approx 1,6 kT. \quad (22)$$

Бачимо, що отримане значення для  $\tilde{E}$  гарно корелює з висновками Х. Герішера та Р.Р. Догондзе та ін. про те, що головний вклад у гетерогенний перенос заряду вносять енергетичні рівні, що відстоять від верхньої

межі валентної зони та дна зони провідності на величини порядку  $kT$ .

Аналогічний аналіз можна провести і в загальному випадку без уведення додаткових асимптотичних припущень, проте вирази для  $\rho_p$  та  $\rho_e$  будуть мати значно складнішу структуру.

Зауважимо, що отримані нами результати мають суто теоретичний характер, проте цікаво порівняти отримані теоретичні результати з експериментальними даними, зокрема, з результатами експериментів В.І. Шаповала та ін. з приводу можливості нанесення на природні та синтетичні алмази-діелектрики гальванічних покриттів без попереднього створення провідного шару [17–19]. Авторами експериментів не була запропонована впевнена інтерпретація отриманих, безумовно дуже цікавих, результатів; було зроблено лише феноменологічний висновок про те, що поверхнева провідність алмаза в оксидних розтопах обумовлена перебігом специфічних окисно-відновних процесів на межі поділу. Проте до теперішнього часу питання механізму виникнення поверхневої провідності є дискусійним.

Отримані нами вирази (11) та (12) для струмів розряду іонів на межі фаз «напівпровідник (ковалентний діелектрик)–електроліт», з нашої точки зору, можна застосувати для пояснення можливості виникнення поверхневої провідності діелектрика у сольових розтопах, використовуючи експериментальні електрохімічні характеристики вольт-амперометричних та потенціометричних досліджень [18, 19] у комбінації з високоточними квантовохімічними розрахунками значень енергії реорганізації, трансмісійного коефіцієнта тощо [20, 21].

Ми плануємо повернутися до детального обговорення цих питань у наших подальших публікаціях.

## ВИСНОВКИ

У статті в рамках квантово-механічної теорії елементарного акту неадіабатичних електрохімічних реакцій проведено розрахунок струмів розряду ЕАЧ на твердотільному електроді. На відміну від більш ранніх робіт з

квантово-механічного моделювання фізико-хімічних властивостей речовини твердотільного електрода, де не враховувалася залежність від енергії квантових станів у валентній зоні та зоні провідності електрода, проведені обрахунки базувалися на моделі сферично-симетричної ізотропної зони з кореневим законом залежності густини квантових станів від енергії. Зауважимо, що така модель адекватно описує особливості зонної структури електрода з низькою концентрацією дірок поблизу верхньої межі валентної зони та електронів на дні зони провідності.

Головним результатом роботи є формули (11) та (12) для діркової  $j_{sn}^{(p)}$  та електронної  $j_{sn}^{(e)}$  складових катодного струму, що протікає у досліджуваній системі. Порівняння цих формул з результатами, отриманими раніше у [3, 4], свідчить, що формально вони співпадають. Однак вирази для відповідних струмів обміну  $j_0^{(p)}$  та  $j_0^{(e)}$ , які входять до складу формул (11) та (12), є суттєво відмінними від отриманих раніше Р.Р. Догондзе та ін. для межі «напівпровідник – електроліт».

В асимптотичному наближенні  $\lambda \gg kT$  та  $\lambda \gg \Delta_{p,e}$  було проведено порівняння отриманих нами результатів з результатами роботи [4]. Показано, що середня густина квантових станів у валентній зоні та зоні провідності електрода при гетерогенному перенесенні заряду в рамках використаної нами моделі ізотропної сферично-симетричної зони прямо пропорційна ефективній густині квантових станів у відповідній зоні з коефіцієнтом пропорційності  $\frac{\sqrt{2}}{kT}$ .

У подальшому теорію, що розвивається у цій роботі, планується поширити на випадок електрода з виродженим газом основних носіїв заряду з використанням більш складних моделей структури дна зони провідності або верхньої межі валентної зони.

## Кинетика элементарных актов окислительно-восстановительных реакций на межфазной границе «твердое тело–электролит»

**В.В. Соловьев, С.С. Коваленко**

*Полтавский национальный технический университет им. Юрия Кондратюка  
пр. Первомайский, 24, Полтава, 36011, Украина*

*Институт математики Национальной академии наук Украины  
ул. Терещенковская, 3, Киев, 01601, Украина, kovalenko@imath.kiev.ua*

*В рамках квантово-механической теории элементарного акта неадиабатических электрохимических реакций с использованием модели сферически-симметричной изотропной зоны проведен расчет токов разряда электрохимически-активных частиц на межфазной границе «твердое тело–электролит». Показано, что существующие в литературных источниках аналоги являются частными случаями полученных нами результатов. Найдено значение средней плотности квантовых состояний в валентной зоне и зоне проводимости вещества электрода во время гетерогенного переноса заряда.*

**Ключевые слова:** элементарный акт реакции обмена, квантово-механическая теория, плотность квантовых состояний

## Kinetics of the elementary acts of electrochemical reactions at the «solid–electrolyte» interface

**V.V. Soloviev, S.S. Kovalenko**

*Poltava National Technical Yuri Kondratyuk University  
24 Pershotravnevyi Prosp., Poltava, 36011, Ukraine*

*Institute of Mathematics of National Academy of Sciences of Ukraine  
3 Tereshchenkivska Str., Kyiv, 01601, Ukraine, kovalenko@imath.kiev.ua*

*Within the framework of the quantum-mechanical theory of elementary acts of non-adiabatic electrochemical reactions and using the model of isotropic spherically symmetric band, the calculation of the discharge current of ions at the “solid–electrolyte” interface has been carried out. It is shown that our results generalize the analogical formulae, which are available in the literature. The average densities of states in the valence band and in the conduction band of the solid electrode under the heterogeneous charge transfer are found.*

**Keywords:** elementary act of red-ox reactions, quantum-mechanical theory, density of states

## ЛІТЕРАТУРА

1. Догонадзе Р.Р., Чизмаджев Ю.А. Расчет вероятности элементарного акта некоторых гетерогенных окислительно-восстановительных реакций // Докл. АН. – 1962. – Т. 144, № 5. – С. 1077–1080.
2. Догонадзе Р.Р., Чизмаджев Ю.А. Кинетика некоторых электрохимических окислительно-восстановительных реакций на металлах // Докл. АН. – 1962. – Т. 145, № 4. – С. 849–852.
3. Догонадзе Р.Р., Чизмаджев Ю.А. Кинетика некоторых электрохимических окислительно-восстановительных реакций на полупроводниках // Докл. АН. – 1963. – Т. 150, № 2. – С. 333–336.
4. Догонадзе Р.Р., Кузнецов А.М., Чизмаджев Ю.А. Кинетика некоторых гетерогенных реакций на границе полупроводник – электролит // Журн. физ. хим. – 1964. – Т. 38, № 5. – С. 1195–1202.
5. Кузнецов А.М., Догонадзе Р.Р. Кинетика некоторых окислительно-восстановительных реакций в системе металл – полупроводниковая пленка – раствор электролита // Изв. АН СССР, сер. хим. – 1964. – № 12. – С. 2140–2145.
6. Догонадзе Р.Р., Кузнецов А.М. Кинетика окислительно-восстановительных реакций в системе примесный полупроводник – раствор электролита // Электрохимия. – 1965. – Т. 1, № 5. – С. 742–744.
7. Кришталик Л.И. Электродные реакции. Механизм элементарного акта. – Москва: Наука, 1979. – 224 с.
8. Kuznetsov A.M., Ulstrup J. *Electron Transfer in Chemistry and Biology: An Introduction to the Theory*. – Chichester: John Wiley&Sons, 1999. – 374 p.
9. Schmickler W. Recent progress in theoretical electrochemistry // *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem.* – 1999. – V. 95. – P. 117–162. doi: 10.1039/PC095117.
10. Kuznetsov A.M., Ulstrup J. Theory of electron transfer at electrified interfaces // *Electrochimica Acta*. – 2000. – V. 45. – P. 2339–2361. doi: 10.1016/S0013-4686(00)00336-4.
11. Sato N. *Electrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes*. – Amsterdam: Elsevier, 1998. – 412 p.
12. Schmickler W., Santos E. *Interfacial Electrochemistry*. – Berlin: Springer, 2010. – 282 p.

## REFERENCES

1. Dogonadze R.R., Chizmadzhev Yu.A. Calculation of probability of the elementary act of some heterogeneous red-oxi reactions. *Dokl. Akad. Nauk SSSR. Ser. Fiz. Khim.* 1962. **144**(5): 1077 [in Russian].
2. Dogonadze R.R., Chizmadzhev Yu.A. The kinetics of some electrochemical red-oxi reactions at metals. *Dokl. Akad. Nauk SSSR. Ser. Fiz. Khim.* 1962. **145**(4): 849 [in Russian].
3. Dogonadze R.R., Chizmadzhev Yu.A. The kinetics of some electrochemical red-oxi reactions at semiconductors. *Dokl. Akad. Nauk SSSR. Ser. Fiz. Khim.* 1963. **150**(2): 333 [in Russian].
4. Dogonadze R.R., Kuznetsov A.M., Chizmadzhev Yu.A. The kinetics of some heterogeneous reactions at semiconductor – electrolyte interface. *Zhur. Fiz. Khim.* 1964. **38**(5): 1195 [in Russian].
5. Kuznetsov A.M., Dogonadze R.R. The kinetics of some red-oxi reactions in the system metal – semiconductor thin – electrolyte. *Izv. Akad. Nauk SSSR. Ser. Khim.* 1964. **12**: 2140 [in Russian].
6. Dogonadze R.R., Kuznetsov A.M. The kinetics of red-oxi reactions in the system impurity semiconductor – electrolyte. *Elektrokhimiya*. 1965. **1**(5): 742 [in Russian].
7. Krishtalik L.I. *Electrode Reactions and the Mechanism of Elementary Act*. (Moscow: Nauka, 1979) [in Russian].
8. Kuznetsov A.M., Ulstrup J. *Electron Transfer in Chemistry and Biology: An Introduction to the Theory*. (Chichester: John Wiley&Sons, 1999).
9. Schmickler W. Recent progress in theoretical electrochemistry. *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C: Phys. Chem.* 1999. **95**: 117. doi: 10.1039/PC095117
10. Kuznetsov A.M., Ulstrup J. Theory of electron transfer at electrified interfaces. *Electrochimica Acta*. 2000. **45**: 2339. doi: 10.1016/S0013-4686(00)00336-4.
11. Sato N. *Electrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes*. (Amsterdam: Elsevier, 1998).
12. Schmickler W., Santos E. *Interfacial Electrochemistry*. (Berlin: Springer, 2010).

13. Аскеров Б.М. Электронные явления переноса в полупроводниках. – Москва: Наука, 1985. – 320 с.
14. Шалимова К.В. Физика полупроводников. – Москва: Энергоатомиздат, 1985. – 392 с.
15. Dogonadze R.R., Kuznetsov A.M. Theory of charge transfer kinetics at solid – polar liquid interfaces // *Progress in Surface Science*. – 1975. – V. 6. – P. 1–42. doi: 10.1016/0079-6816(75)90008-8.
16. Бейтмен Г., Эрдейи А. Высшие трансцендентные функции. Т. 2. – Москва: Наука, 1974. – 296 с.
17. Кушхов Х.Б., Шаповал В.И., Барабошкин А.Н. Явление поверхностной проводимости алмаза при контакте с ионным расплавом // Докл. АН. – 1990. – Т. 312, № 6. – С. 1405–1408.
18. Shapoval V.I., Novosyolova I.A., Malyshev V.V., Kushkhov H.B. Electrochemical behaviour of diamonds in ionic melts // *Electrochimica Acta*. – 1995. – V. 40. – P. 1031–1035. doi: 10.1016/0013-4686(94)00354-4.
19. Мальшев В.В., Новоселова И.А., А.И. Габ и др. Теоретические основы технологии гальванической обработки диэлектриков и полупроводников в ионных расплавах // Теор. основы хим. технол. – 2000. – Т. 34, № 4. – С. 435–448.
20. Nazmutdinov R.R., Tsirlina G.A., Petrii O.A. et al. Quantum chemical modeling of the heterogeneous electron transfer: from qualitative analysis to a polarization curve // *Electrochimica Acta*. – 2000. – V. 45. – P. 3521–3536. doi: 10.1016/S0013-4686(00)00435-7.
21. Соловьев В.В., Мальшев В.В., Габ А.И. Физико-химические процессы на межфазной границе диэлектрик – оксидный расплав и их использование для гальванической обработки алмазных порошков // Теор. основы хим. технол. – 2004. – Т. 38, № 2. – С. 219–228.
13. Askerov B.M. *Phenomena of Electrons Transfer in Semiconductors*. (Moscow: Nauka, 1985) [in Russian].
14. Shalimova K.V. *Physics of Semiconductors*. (Moscow: Energoatomizdat, 1985) [in Russian].
15. Dogonadze R.R., Kuznetsov A.M. Theory of charge transfer kinetics at solid – polar liquid interfaces. *Progress in Surface Science*. 1975. **6**: 1. doi: 10.1016/0079-6816(75)90008-8.
16. Bateman H., Erdelyi A. *Higher Transcendental Functions*. V. 2. (Toronto-London: McGraw-Hill, 1953).
17. Kushkhov H.B., Shapoval V.I., Baraboshkin A.N. The phenomenon of the surface conductivity of diamond at the contact with ionic melt. *Dokl. Akad. Nauk SSSR. Ser. Fiz. Khim.* 1990. **312**(6): 1405. [in Russian].
18. Shapoval V.I., Novosyolova I.A., Malyshev V.V., Kushkhov H.B. Electrochemical behaviour of diamonds in ionic melts. *Electrochimica Acta*. 1995. **40**: 1031. doi: 10.1016/0013-4686(94)00354-4.
19. Malyshev V.V., Novoselova I.A., Gab A.I., Pisanenko A.D., Shapoval V.I. Theoretical foundations of galvanic treatment of dielectric and semiconductors in ionic melts. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2000. **34**(4): 435.
20. Nazmutdinov R.R., Tsirlina G.A., Petrii O.A., Kharkats Y.I., Kuznetsov A.M. Quantum chemical modeling of the heterogeneous electron transfer: from qualitative analysis to a polarization curve. *Electrochimica Acta*. 2000. **45**(21): 3521. doi: 10.1016/S0013-4686(00)00435-7.
21. Soloviev V.V., Malyshev V.V., Gab A.I. Physicochemical processes at the dielectric – oxide melt interface and their application in the electrocoating of diamond powders. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2004. **38**(2): 219.

Надійшла 07.05.2014, прийнята 19.06.2015