

УДК 620.193

ДИФФУЗИЯ ВОДОРОДА ЧЕРЕЗ СТАЛЬНУЮ МЕМБРАНУ ИЗ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ HCl, СОДЕРЖАЩИХ 1 ММ (NH₂)₂CS, В УСЛОВИЯХ ВНЕШНЕЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ЕЕ ВХОДНОЙ СТОРОНЫ

© 2005 г. В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова, О.В. Алехина

Тамбовский государственный университет им. Г. Р. Державина

Рассмотрено влияние катодной и анодной поляризации (ΔE_i до 0,26 В) на диффузию водорода через стальную мембрану из растворов системы $C_2H_4(OH)_2 + 2\% H_2O + H^+$ при постоянном содержании тиомочевина (1 мМ).

Получены зависимости $i_k = f(\Delta E_k)$, $i_H = f(\Delta E_k, I)$, $i_H = f(\Delta E_a, II)$, $\rho = f(\Delta E_k)$, где i_k и i_H – соответственно скорости катодной реакции и диффузии водорода через мембрану, $\rho = i_H/i_k$. Функции I и II характеризуются наличием максимума, который наблюдается при $\Delta E_k - 0,08 \dots 0,15$ В, ΔE_a – при $0,06 - 0,08$ В и имеют различную природу. Величина ρ – понижается с ростом ΔE_k , что связано с соотношением скоростей реакции рекомбинации $H_{адс}$ и твердофазной диффузии водорода.

ВВЕДЕНИЕ

В условно безводных (у. б.) этиленгликолевых растворах HCl (до 0,10 мас. % исходной концентрации воды), не содержащих стимуляторов наводороживания, при катодной поляризации входной стороны стальной (Ст3) мембраны ($\Delta E_k = E_{кор} - E_k$) и $C_{H^+} = 0,9$ моль/л функция $i_k = f(\Delta E_k)$ при $0 < \Delta E_k \leq 0,32$ характеризуется наличием трех участков [1] (i_k – скорость катодного разряда H_{solv}^+). В области $0 < \Delta E_k \leq 0,1$ В $di_k/d\Delta E_k > 0$, причем кинетические параметры РВВ указывают на замедленный разряд на железе. В интервале $0,1 < \Delta E_k < 0,20$ В величина $di_k/d\Delta E_k$ резко возрастает и, напротив, при $0,2 < \Delta E_k \leq 0,3$ В – становится равной нулю. Зависимость i_H от ΔE_k имеет иной вид. В первой из указанных выше областей ΔE_k величина $di_H/d\Delta E_k > 0$, во второй – равна нулю, т.е. $i_H \neq f(\Delta E_k)$, и в третьей – $di_H/d\Delta E_k < 0$. Параметр ρ , равный i_H/i_k , систематически понижается с ростом ΔE_k .

Со снижением $C_{H_{solv}^+}$ до 0,5 моль/л картина остается практически неизменной [1]. Использование вращающегося дискового электрода с $n = 1700$ об/мин не влияет на величину i_k . Следовательно, отсутствуют диффузионные ограничения в подводе H_{solv}^+ из объема раствора во всем изученном интервале ΔE_k .

Введение в этиленгликолевые растворы 1 мМ As (V) преимущественно в виде H_3AsO_4 [2] не изменяет характера зависимости $i_k = f(\Delta E_k)$. Функция $i_H = f(\Delta E_k)$ характеризуется наличием двух участков. На первом ($\Delta E_k \leq 0,1$ В) величина $di_H/d\Delta E_k > 0$, затем она становится равной нулю (исследована область

$\Delta E_k \leq 0,32$ В). Зависимость $\rho = f(\Delta E_k)$ проходит через максимум (0,9 моль/л ионов H_{solv}^+), который менее четко выражен при снижении C_{H^+} до 0,5 моль/л и исчезает ($dp/d\Delta E < 0$) в средах с $C_{H^+} = 0,1$ моль/л [2]. Скорость вращения дискового электрода до 1700 об/мин вновь не влияет на i_k .

При анодной поляризации входной стороны мембраны ($\Delta E_a = E_a - E_{кор}$) зависимость $i_H = f(\Delta E_a)$ в у. б. этиленгликолевых растворах в отсутствие стимулятора наводороживания проходит через максимум [3] с $\Delta E_{a,max}$ в пределах $0,02 - 0,06$ В. Положение $\Delta E_{a,max}$ зависит от содержания воды в смешанном растворителе, но наблюдается во всех изученных средах [3].

В присутствии H_3AsO_4 [4] в этиленгликолевых и водных растворах HCl зависимость $i_H = f(\Delta E_a)$ также проходит через максимум. Следует отметить, что $\Delta E_{a,max}$ в водных средах наблюдается независимо от области pH (кислые [5] и щелочные буферные [6] среды).

Авторы расходятся в интерпретации причин, обуславливающих появление максимума функции $i_H = f(\Delta E_a)$. В одних случаях с этой целью используются особенности анодной ионизации железа, ведущие к накоплению H_3O^+ . Таким образом, учитываются два противоположно действующих фактора: торможение реакции разряда с ростом потенциала электрода и стимулирование ее в результате повышения $C_{H_{solv}^+}$ в подобных условиях. Однако максимум сохраняется и при анодной ионизации железа в тех средах, в которых механизм процесса не связан с выделением H_{solv}^+ . Согласно [7], рост i_H возможен за счет увеличения концентрации центров адсорбции атомов H в результате анодной активации запассиви-

рованных участков поверхности. Однако в хлоридных средах подобная активация активно растворяющегося железа маловероятна. Очевидно, нужен поиск, по крайней мере, двух противоположно действующих факторов, наличие которых имеет место в самых различных условиях ионизации железа и диффузии атомарного водорода через мембрану.

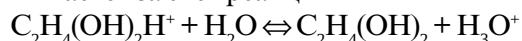
МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Диффузию водорода через вертикальную стальную (Ст3) мембрану площадью 3,63 см² и толщиной 300 мкм изучали по методике [8], в ячейке типа ячейки Деванатхана, выполненной из стекла "Пирекс" (рис. 1). Использованы этиленгликолевые растворы, содержащие 2,0 мас. % воды с составом электролита $x \text{ M HCl} + (1-x) \text{ M LiCl}$, полученные насыщением растворителя сухим хлористым водородом с последующей оценкой концентрации C_{H^+} титрованием щелочью и введением обезвоженного LiCl (при 100-105°C) до постоянной ионной силы и 1 мМ тиомочевины. Вода – бидистиллят. Поляризацию входной стороны мембраны проводили посредством потенциостата П5827м в потенциостатическом режиме. Вспомогательный электрод – гладкая платина, сравнения – насыщенный водный хлоридсеребряный. Для интерпретации результатов использованы величины ΔE_k и ΔE_a , что позволяло не учитывать наличие межфазного потенциала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Катодная поляризация. В присутствии 1 мМ $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ в этиленгликолевых растворах с 2 мас. %

H_2O исходная концентрация, которая несколько понижается за счет реакции



и электролитом состава 0,9 М HCl + 0,1 М LiCl. Скорость катодной реакции возрастает с увеличением ΔE_k (рис. 2, кривая 1) до 0,16 В включительно. В целом, на кривой 1 рис. 2 можно выделить три участка. В области сравнительно небольших катодных поляризаций ($\Delta E_k \leq 0,1 \text{ В}$) величина $\text{d}lg i_k / \text{d}\Delta E_k$ составляет порядка 41 А·м⁻²·В⁻¹ (участок АВ), возрастает на участке БВ до 300 А·м⁻²·В⁻¹ и далее (участок ВГ) становится равной нулю. С подобным характером функции $i_k = f(\Delta E_k)$ коррелирует зависимость i_H от ΔE_k . На кривой 2 рис. 2 также можно выделить три участка. MN соответствует АВ, хотя точка N находится при меньшей величине ΔE_k , чем Б. NP → БВ, но начало и конец участков сдвинуты на 0,04 В. И, наконец, PQ соответствует ВГ, на которых i_k и i_H не зависят ΔE_k . Другие, помимо сдвига участков, различия заключаются в том, что на MN $\text{d}i_H / \text{d}\Delta E_k$ существенно больше чем на NP. В первом случае эта величина близка к 15 А·м⁻²·В⁻¹, во-втором – к 4,5 А·м⁻²·В⁻¹. На зависимости $\rho = f(\Delta E_k)$ также можно выделить три области (кривая 3, рис. 2). При малых ΔE_k наблюдается резкое снижение ρ с ростом катодной поляризации (участок КЕ). Он четко коррелирует по крайним точкам с АВ. Отрезок ЕЛ, на котором $\text{d}\rho / \text{d}\Delta E_k$ много ниже, чем на КЕ, хорошо соответствует БВ, LF – ВГ. Причем, на LF величина $\text{d}\rho / \text{d}\Delta E_k = 0$. Таким образом, наихудшая корреляция по сравнению с другими, имеет место для $i_H = f(\Delta E_k)$. Отчасти это, видимо, связано с тем, что участок NP,

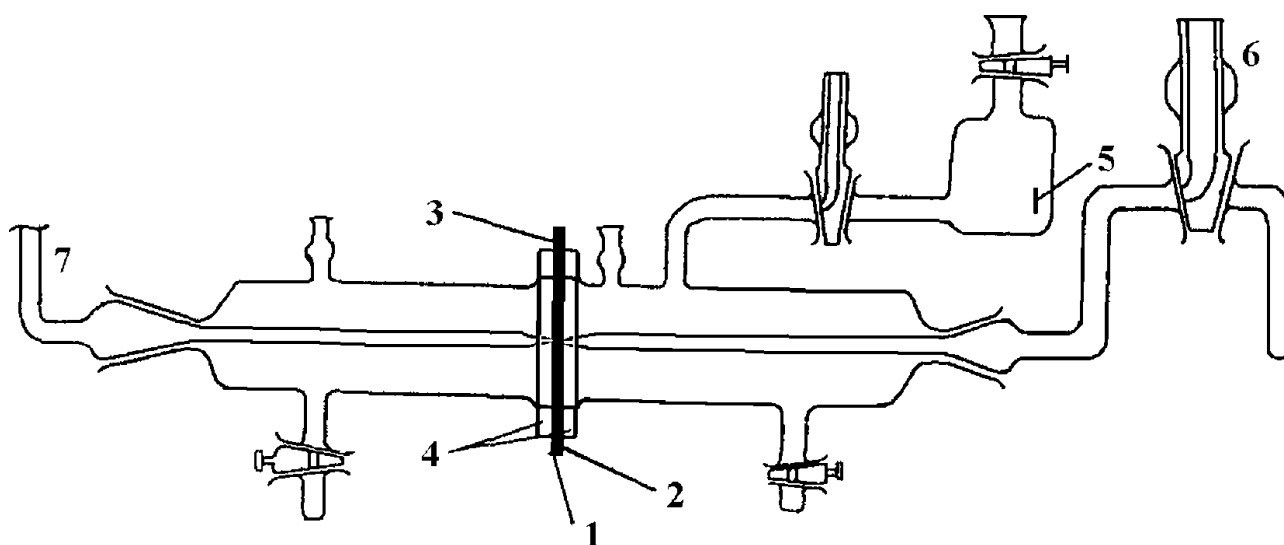


Рис. 1. Схема ячейки для изучения диффузии водорода через стальную мембрану. 1- мембрана. 2- контакт со стороны входной (поляризационной) и 3- выходной стороны мембраны. 4- шайбы (фторопласт). 5- вспомогательный электрод (Pt). 6- электролитический ключ и его фрагмент (7) к электроду сравнения для измерения потенциалов соответственно входной и выходной сторон мембраны.

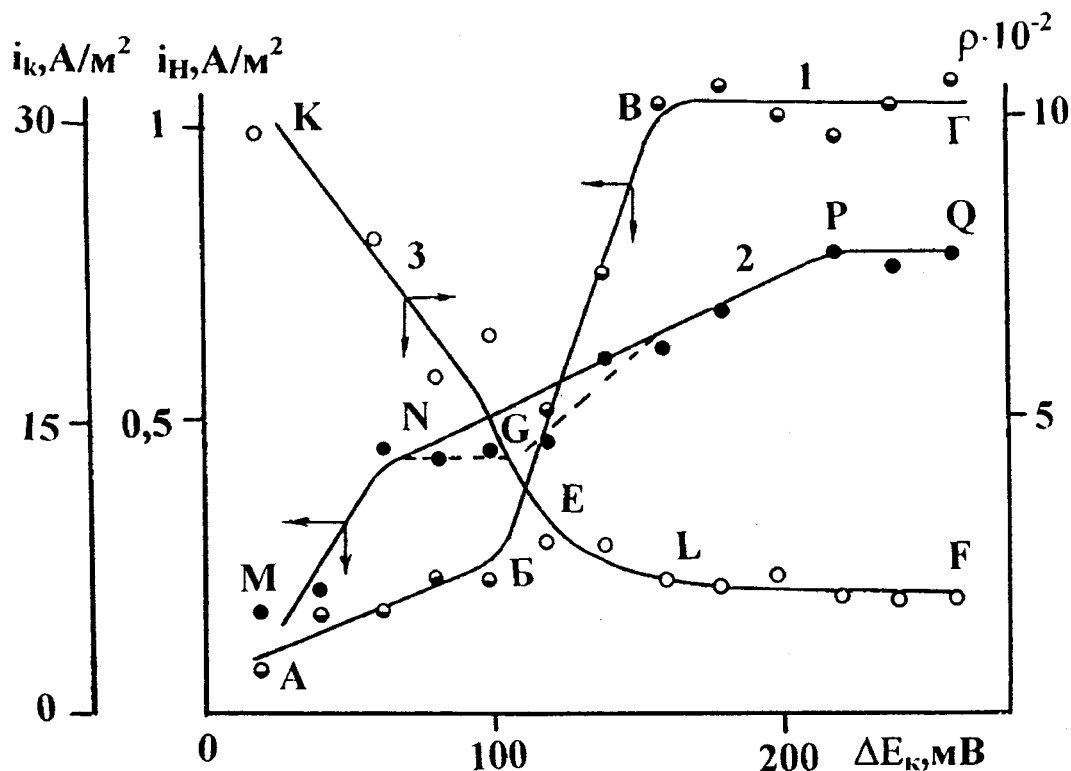


Рис. 2. Зависимость i_k (1), i_H (2) и ρ (3) от величины ΔE_k при диффузии водорода через стальную мембрану из этиленгликолевых растворов ($C_{\text{воды, исх}} - 2 \text{ мас.}\%$) с составом электролита $0,9 \text{ M HCl} + 0,1 \text{ M LiCl}$. Комнатная температура, атмосфера – воздух.

в свою очередь, можно разделить на два – NG и GP (пунктир на кривой 2, рис. 2). На первом – $i_H \neq f(\Delta E_k)$, на втором – $-di_H/d\Delta E_k > 0$.

При снижении C_{H^+} до $0,5 \text{ M}$ картина несколько изменяется (рис. 3). По-прежнему i_k возрастает с ΔE_k . Но, если ранее об этом можно было говорить лишь как о тенденции в силу наличия участка BG с $d\lg i_k/d\Delta E_k = 0$, то теперь кривая 1 рис. 3 имеет достаточно монотонно возрастающий ход, а выделить на ней какие-либо участки можно только весьма условно. Существенно изменился вид и зависимости $i_H = f(\Delta E_k)$ (кривая 2, рис. 3). На ней появился четкий максимум, в силу чего можно говорить о восходящем (MN) и нисходящем (NP) участках и области независимости i_H от ΔE_k (PQ). Зависимость $\rho = f(\Delta E_k)$ по-прежнему достаточно четко можно разделить на три области: KE – коррелирующая с MN (кривая 3, рис. 3), EL – с EP и LF ($\rho \neq f(\Delta E_k)$) – с PQ.

Последующее снижение концентрации H_{sol}^+ в пять раз практически не меняет изучаемых зависимостей (рис. 4). Скорость катодной реакции возрастает до ΔE_k , равной $0,2 \text{ В}$. При дальнейшем увеличении ΔE_k $i_k \neq f(\Delta E_k)$, что следует из кривой 1 рис. 4. На возрастающем участке зависимости $i_k = f(\Delta E_k)$ выделить отдельные области не представляется возможным.

Связь i_H с ΔE_k вновь проходит через максимум с восходящим (MN) и нисходящим (NP) участками и областью $i_H \neq f(\Delta E_k)$ – область PQ. На зависимости $\rho = f(\Delta E_k)$ легко выделяются три участка (кривая 3, рис. 4). Причем KE хорошо коррелирует с MN, EL – с NP, и LF – с PQ. Ранее [1] очень близкий вид зависимостей $i_k = f(\Delta E_k)$, $i_H = f(\Delta E_k)$ и $\rho = f(\Delta E_k)$ получен в у. б. этиленгликолевых растворах, не содержащих тиомочевина. Лишь при прочих равных условиях в присутствии $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ в $1,5 - 2,0$ раза возрастает величина ρ .

Анодная поляризация входной стороны мембраны. В растворах с $C_{H_{\text{sol}}^+} - 0,9 \text{ моль/л}$ зависимость $i_H = f(\Delta E_a)$ проходит через максимум ($\Delta E_{a,\text{max}} = 0,08 \text{ В}$, рис. 5). Ниспадающий участок переходит в область независимости i_H от ΔE_a (кривая 1, рис. 5). Вместе с тем, в первом приближении, можно было ожидать, что с ростом ΔE_a из общих закономерностей электрохимической кинетики i_H будет стремиться к нулю.

Снижение концентрации H_{sol}^+ до $0,5 \text{ моль/л}$ качественно не изменяет характер зависимости $i_a = f(\Delta E_a)$, причем вначале восходящие участки кривых 1 и 2 рис. 5 вообще совпадают. Однако величина $\Delta E_{a,\text{max}}$ снижается до $0,06 \text{ В}$, а $i_{H,\text{max}}$ уменьшается в $1,5$ раза. Участок независимости i_H от ΔE_a наблюдается вновь, а его протяженность несколько возрастает (кривая 2, рис. 5).

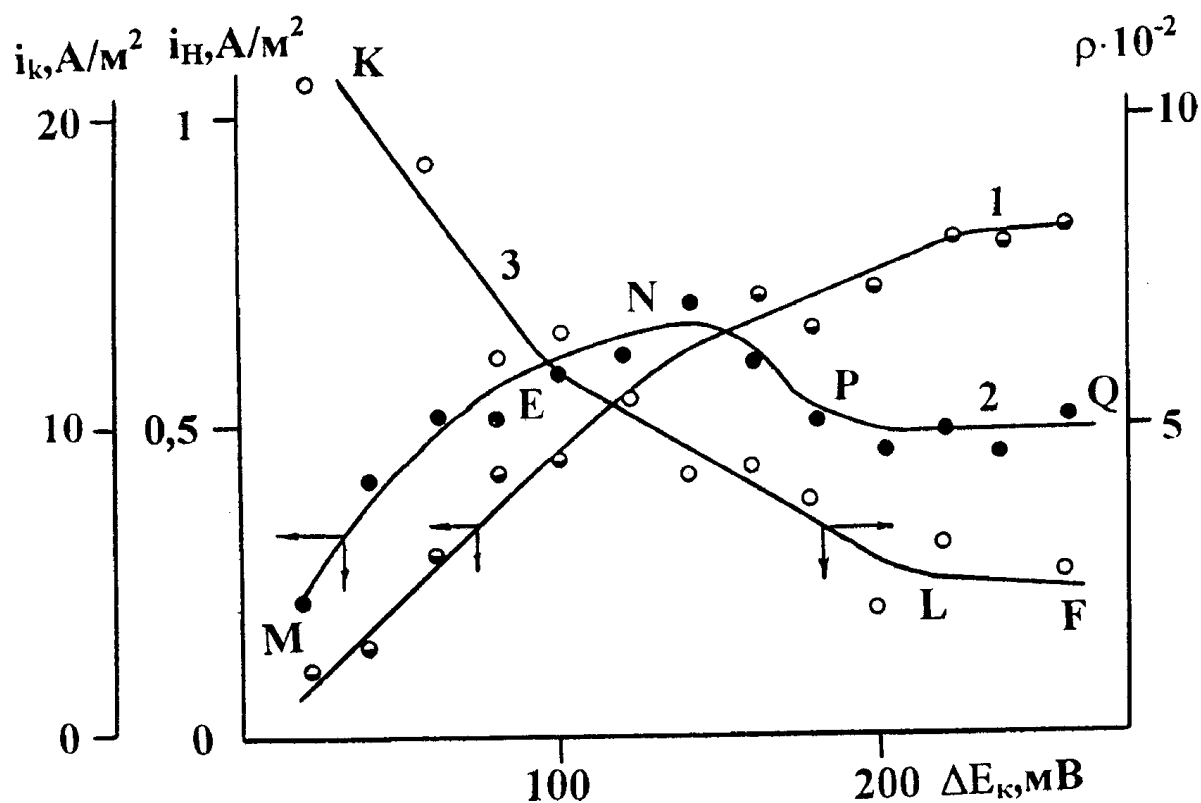


Рис. 3. Зависимость i_k (1), i_H (2) и ρ (3) от величины ΔE_k при диффузии водорода через стальную мембрану из этиленгликолевых растворов с составом электролита 0,5 М НСl + 0,5 М LiCl. Комнатная температура, атмосфера – воздух.

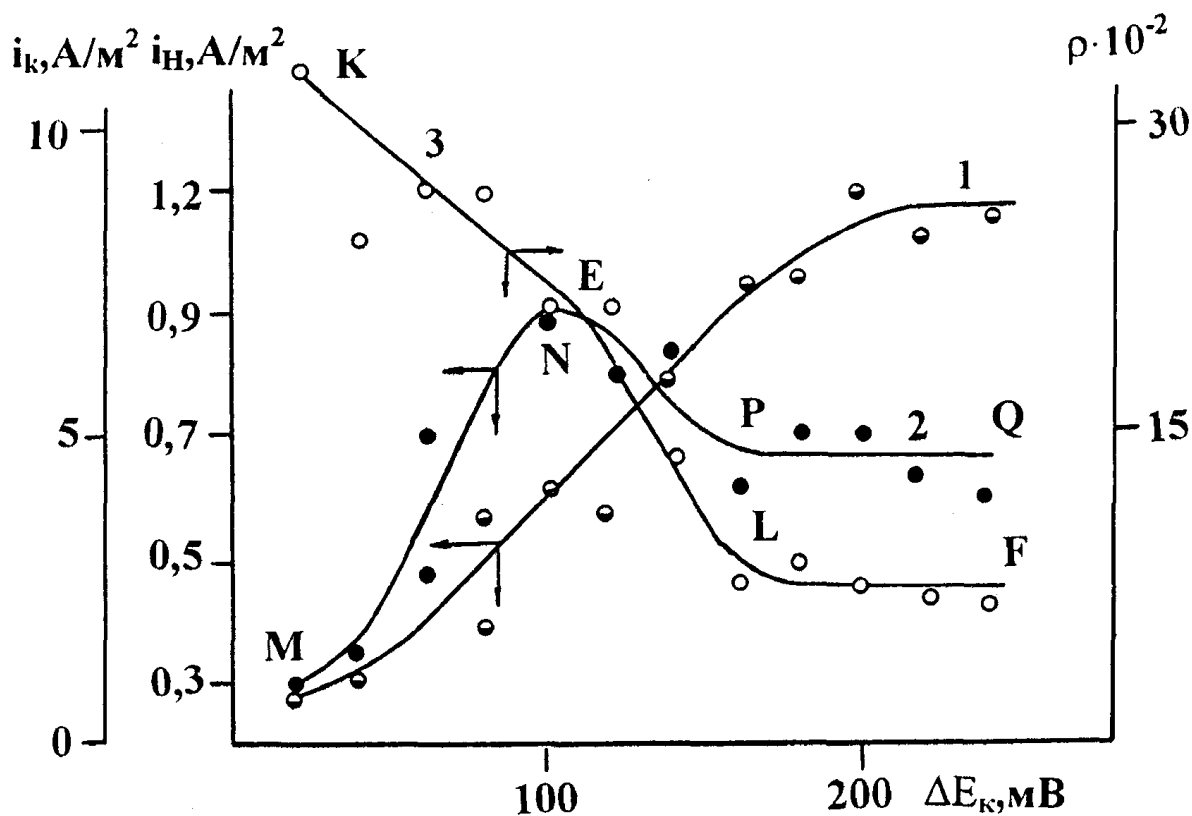


Рис. 4. Зависимость i_k (1), i_H (2) и ρ (3) от величины ΔE_k при диффузии водорода через стальную мембрану из этиленгликолевых растворов с составом электролита 0,1 М НСl + 0,9 М LiCl. Комнатная температура, атмосфера – воздух.

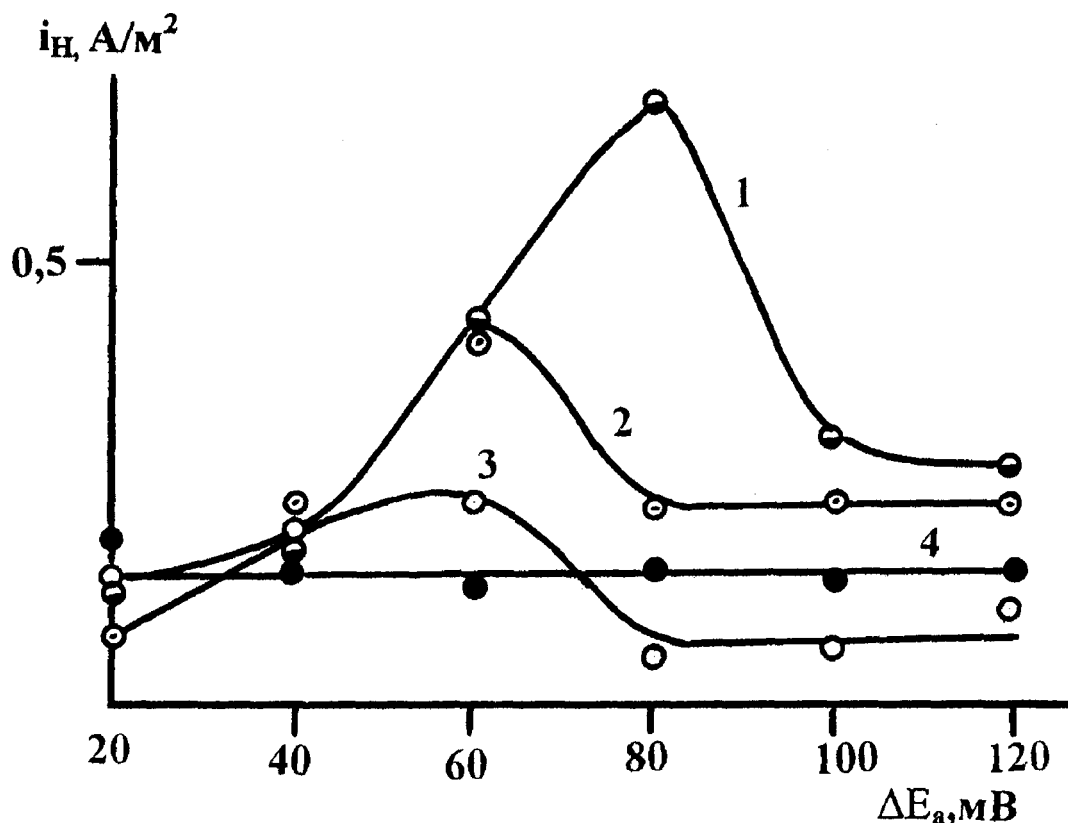


Рис. 5. Влияние анодной поляризации входной стороны стальной мембраны на поток диффузии водорода через нее из этиленгликолевых растворов ($C_{\text{воды, исх}} = 2$ мас.%) с составом электролита x M HCl + $(1-x)$ M LiCl. x : 1 – 0,9; 2 – 0,5; 3 – 0,1; 4 – 0,01. Комнатная температура, атмосфера – воздух.

Последующее уменьшение кислотности растворов в 5 раз оставляет качественно вид зависимости ($i_a = f(\Delta E_a)$) неизменной. Величина $\Delta E_{a, \text{max}}$ вновь равна 0,06 В, $i_{H, \text{max}}$ снижается в 1,9-2,0 раза, четко выявляется и участок с $i_H \neq f(\Delta E_a)$. С понижением C_{H^+} от 0,9 до 0,5 и далее до 0,1 моль/л величина i_H на участке независимости потока диффузии через мембрану также снижается соответственно от 0,27 до 0,22 и 0,08 А/м² со значением $d \lg i_H / d \lg C_{H^+}$ в этой области ΔE_a , равной 0,4.

Интересно было выяснить, как влияет анодная поляризация на диффузию водорода через мембрану из растворов с малой C_{H^+} , содержащих 1 мМ $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$. С этой целью был использован электролит состава 0,01 M HCl + 0,99 M LiCl, что привело к ряду неожиданных результатов:

- величина i_H в этой среде не зависит от ΔE_a (кривая 4, рис. 5);
- в такой ситуации не наблюдается и $\Delta E_{a, \text{max}}$;
- значение i_H в них оказалось выше в два раза, чем поток диффузии через мембрану из раствора с 0,1 M HCl + 0,9 M LiCl (кривая 3 и 4 рис. 5). Следует отметить, что это один из очень немногих известных нам случаев, когда отсутствует максимум на зависимости $i_H = f(\Delta E_a)$, как, впрочем, и отсутствие влияния ΔE_a на i_H вообще.

Обсуждение результатов

Ранее [1] при интерпретации результатов, характеризующих зависимость i_H , i_k и ρ от ΔE_k , отмечалось, что наличие предельного катодного тока (кривая 1, рис. 2) может быть обусловлено следующим:

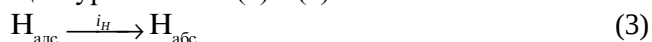
- замедленной доставкой H_{sol}^+ к поверхности электрода из объема раствора;
- замедленным массопереносом в процессе латеральной диффузии. Это особенно, вероятно, учитывая, что коэффициент подобного двумерного процесса более, чем на порядок, меньше его трехмерного аналога [9].
- либо кинетическими токами, обусловленными наличием лимитирующей предшествующей химической стадии.

При влиянии первого фактора должна наблюдаться зависимость i_k от гидродинамических условий в приэлектродном слое, которая, по нашим экспериментальным данным, полученным в растворах без $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$, отсутствует. Для разряда H_{sol}^+ , согласно [10, 11], третий фактор вообще не имеет места. При контроле процесса латеральной диффузией связь i_k с частотой вращения дискового электрода должна отсутствовать.

Результаты, приведенные на рис. 2–4, удовлетворительно интерпретируются в предположении, что процесс протекает по механизму Фольмера-Тафеля с замедленной первой стадией, что подтверждается экспериментально [12]. Пусть механизм РВВ описывается реакциями 1 и 2



С переходом H_2 по (2) в газовую фазу сток $H_{\text{адс}}$ протекает параллельно по реакциям соответствующим уравнениям (2) и (3)



Тогда при энергетически однородной поверхности на участке АВ (рис. 2) и восходящих участках кривых 1 рис. 3 и 4 с повышением ΔE_k возрастают K_1/K_2 , где K_1 константа скорости i -той реакции, θ_H и i_H . На участке ВВ кривой 1, рис. 2 рост θ_H продолжается, но величина $d\theta_H/d\Delta E_k$ понижена, а скорости разряда и латеральной диффузии (i_1 и i_2) становятся соизмеримыми. В области ВГ (кривая 1, рис. 2) процесс лимитируется латеральной диффузией при $\theta_H < 1$ и $i_k = \text{const}$, то есть в этой области ΔE_k замедленной, видимо, становится реакция рекомбинации (2).

Для объяснения наличия максимума на кривых 2 рис. 3 и 4 постулируем, что поверхность углеродистой стали энергетически неоднородна, что вполне вероятно для железа и богатых им сплавов. Тогда энергия адсорбции Н-атомов является, вероятно, функцией не только θ_H , но и потенциала входной стороны мембраны, а, следовательно, и заряда поверхности, так как $H_{\text{адс}}$ обладают дипольным моментом в пределах $(0,20 \dots 0,53) \cdot 10^{-3}$ Кл·м [13]. В свою очередь, энергия адсорбции и энергия активации поверхностной диффузии (E_m) атомарного водорода связаны между собой соотношением [14]

$$\Delta H_{\text{адс}} / E_m \geq 5$$

Очевидно, при постоянной скорости посадки атомов Н ($i_1 = \text{const}$) с уменьшением потенциала электрода вклады маршрутов (2) и (3) в сток $H_{\text{адс}}$ могут меняться. Большой рост скорости латеральной диффузии $H_{\text{адс}}$ (по сравнению с твердофазной в металл) снижает вклад i_H в интегральный сток $H_{\text{адс}}$. Поскольку $i_H \ll i_k$ (в 15–20 раз) i_k не меняется в пределах ошибки эксперимента.

Следует учитывать и тот факт, что с ростом ΔE_k снижается кислотность раствора в приэлектродном слое. Это может служить вторичной причиной, меняющей характер зависимости i_H от ΔE_k . Скорее всего нужно учитывать оба фактора.

Максимум функции $i_H = f(\Delta E_a)$ имеет иную природу, что доказывается, прежде всего, тем, что он, как правило, не зависит от состава и природы растворителя и электролита. Для его объяснения не-

обходимы противоположно действующие факторы, связанные, видимо, только с поверхностными свойствами входной стороны стальной мембраны.

Согласно [13,14], на поверхности ряда металлов, в том числе и железа, существуют два типа адсорбированных атомов водорода $H_{\text{адс}}^r$ – (надповерхностные) и $H_{\text{адс}}^s$ (подповерхностные), которые энергетически существенно различаются. В [12] постулировано, что скорость реакции (2) пропорциональна θ_H^r , а процесса (3) – θ_H^s . Отношение θ_H^r / θ_H^s , при прочих равных условиях, является, видимо, функцией заряда поверхности, т.к. дипольные моменты $H_{\text{адс}}^r$ ($0,53 \cdot 10^{-30}$ Кл·м) и $H_{\text{адс}}^s$ ($0,20 \cdot 10^{-30}$ Кл·м) различаются почти в три раза. Если с ростом ΔE_a за счет изменения отношения θ_H^r / θ_H^s скорость процесса (3) возрастает быстрее, чем снижается скорость реакции (2), то i_H будет расти. При обратном соотношении i_H снижается. Наличием этих двух противоположно действующих факторов можно объяснить приведенный на рис. 5 характер зависимости $i_H = f(\Delta E_a)$.

Дело в том, что исходя из требований электрохимической кинетики, с ростом ΔE_a скорость РВВ и θ_H^i должны уменьшаться, но с увеличением заряда поверхности входной стороны стальной мембраны θ_H^r будет снижаться быстрее, чем θ_H^s . Если в определенной области потенциалов рост скорости (3) превалирует над торможением (2), то i_H – становится экстремальной функцией ΔE_a , что и наблюдается экспериментально.

Рассматриваемая интерпретация экспериментальных данных не позволяет объяснить независимость i_H от ΔE_a в разбавленных растворах HCl (кривая 4, рис. 5). Особенностью этих сред является тот факт, что скорость РВВ в них на железе зависит от гидродинамических условий в приэлектродном слое, т.е процесс лимитируется транспортом $H_{\text{сolv}}^+$. Однако, и в этом случае нельзя исключить влияние заряда поверхности на θ_H^s и θ_H^r . Но следует иметь в виду, что в этиленгликолевых растворах HCl железо и углеродистая сталь Ст3 интенсивно растворяются по химическому механизму [16]. Он связан с деструкцией этиленгликоля и образованием $H_{\text{адс}}$. Если скорость посадки водорода за счет этого процесса существенно превалирует над скоростью его адсорбции в результате РВВ, то зависимостью i_H от ΔE_a можно пренебречь. Этим, в частности, удовлетворительно объясняется и область независимости i_H от ΔE_a для больших C_{H^+} (кривые 1–3, рис. 5).

Следует отметить, что вид функций $i_k = f(\Delta E_k)$, $i_H = f(\Delta E_k)$, $i_H = f(\Delta E_a)$ и $\rho = f(\Delta E_k)$ одинаков при отсутствии стимуляторов наводороживания [1, 3] и присутствии тиомочевины (рис. 2–5). Подобная картина возможна, по крайней мере, в двух случаях:

– атомы Н и молекулы $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ могут адсорбироваться на одних и тех же активных центрах. Тогда присутствие тиомочевины должно уменьшать Θ_H^r и скорость реакций (1) и (2) за счет снижения числа активных центров. Несмотря на то, что $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ не могут адсорбироваться в подповерхностном слое в силу стерических затруднений, Θ_H^s также будет меняться в результате существования равновесия $\Theta_H^r \rightleftharpoons \Theta_H^s$ [13]. – центры адсорбции атомов Н и молекул $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ могут быть различными. В этом случае присутствие тиомочевины непосредственно не меняет Θ_H^r и Θ_H^s . Однако опосредованное воздействие чужеродных молекул вполне возможно, т.к. их присутствие в результате аттракционных взаимодействий может менять величину E_m и скорость реакции (2). Тогда возможна связь между $C_{(\text{NH}_2)_2\text{CS}}$ и i_H . Однако, этот вопрос требует специального изучения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Дьячкова Т.П. // Защита металлов. 2002. Т. 38. № 5. С. 514-520.
2. Вигдорович В.И., Копылова Е.Ю. // Электрохимия. 2004. Т. 40. № 2. С. 180-184.
3. Вигдорович В.И., Цыганкова Т.П., Дьячкова Т.П. // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 6. С. 719-724.
4. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Копылова Е.Ю. // Электрохимия. 2005. Т. 41. № 2. С. 175-182.
5. Маришаков А.И., Максаева Л.Б., Михайловский Ю.Н. // Защита металлов. 1993. Т. 29. № 6. С. 857-868.
6. Марищев В.А., Молоканов В.В. // Защита металлов. 1991. Т. 27. № 5. С. 810-814.
7. Маришаков А.И., Максаева Л.Б., Михайловский Ю.Н. // Защита металлов. 1993. Т. 29. № 5. С. 869-873.
8. Кардаш Н.В., Батраков В.В. // Защита металлов. 1995. Т. 31. № 4. С. 441-444.
9. Вигдорович М.В. // Журнал физической химии. 2003. Т. 77. № 5. С. 946-950.
10. Фрумкин А.Н. Журнал физической химии. 1937. Т. 10. № 4. С. 568-574.
11. Фрумкин А.Н. Журнал физической химии. 1957. Т. 31. № 8. С. 1875-1890.
12. Вигдорович В.И., Дьячкова Т.П., Пупкова О.Л. и др. // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 12. С. 1437-1445.
13. Хориути Д., Тоя Т. // Поверхностные свойства твердых тел. / Под ред. Грина М. М.: Мир. 1972. С. 3-103.
14. Кислюк У.М. // Итоги науки и техники. Серия: Кинетика и катализ. М.: ВИНТИ. 1991. Т. 25. С. 13-28.
15. Тоя Т., Ито Т., Иши И. // Электрохимия. 1978. Т. 14. № 5. С. 703-714.
16. Вигдорович В.И. Автореф. ... дис. доктора наук. М.: 1990. 47 с.