

УДК 541.138.2

АДСОРБЦИЯ И ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ ГИДРОКСИЛ-ИОНА НА ЗОЛОТЕ И ЕГО СПЛАВАХ С СЕРЕБРОМ И МЕДЬЮ

© 2005 г. А.В. Введенский, Н.Б. Морозова

Воронежский государственный университет

Методами хроноамперометрии и вольтамперометрии с привлечением альтернативно-кинетического моделирования установлен маршрут и кинетика процесса электроокисления (ЭО) гидроксил-иона на золоте в щелочной среде при потенциалах $0,00 \pm 0,35$ В, предшествующих образованию фазовых оксидов золота. На начальном этапе процесс лимитируется стадией частичного переноса заряда, а при переходе в стационарный режим – адсорбцией OH^- , десорбция анион-радикала $\dot{\text{O}}\text{H}^{(1-\delta)-}$ является достаточно быстрой. Введение атомов Ag и Cu в кристаллическую решетку Au в количестве до 50 ат. % не меняет кинетической схемы электроокисления (ЭО) гидроксил-иона. Однако скорость частичного переноса заряда почти в 30 раз ниже, чем на золоте. Скорость реакции ЭО OH^- на Cu, Au-сплавах всех составов, а также после их предварительного селективного анодного растворения с целью обогащения поверхности золотом, практически не зависит от потенциала и концентрации гидроксил-ионов.

ВВЕДЕНИЕ

Золото, как и его некоторые сплавы, служит эффективным катализатором анодной деструкции различных органических соединений в водных щелочных средах. Интерес к электрокаталитическому окислению (ЭО) спиртов [1-5], альдегидов [1,6-11], сахаров [12-15], аминокислот [16-19] и других веществ на Au не в последнюю очередь связан с тем, что скорость целевой реакции и ее выход зачастую гораздо выше, чем на Pt в схожих условиях [6,20]. При этом на поверхности Au-электрода не накапливаются каталитические яды, прежде всего CO , доокисляемые атомарным кислородом [21-23].

Общепризнано, что OH^- -ион непосредственно участвует в брутто-реакции анодного окисления органического соединения на Au в щелочной среде, но в какой форме, и на какой стадии, остается неясным. Если торможение процесса ЭО при достаточно высоких потенциалах обычно связывают с формированием фазовых оксидов золота с последующим выделением молекулярного кислорода, то для интервала потенциалов интенсивной деструкции органических веществ обсуждаются разные варианты кинетических схем реакций: с участием адсорбированного OH^- -иона [7,10,14,24-26], ион-радикала $\dot{\text{O}}\text{H}^{(1-\delta)-}$ [14,27-30] или гидроксил-радикала $\dot{\text{O}}\text{H}$

[12,13,15,31-33]; заслуживает внимания и возможность анодного образования каталитически активного субоксида Au(I) [35-37]. Экспериментально показано, что гидроксил-анион специфически адсорбируется на Au [38,39], а также Ag [40,41] и Cu [42-44], причем на золоте его поверхностная активность даже выше, чем у хлорид-иона [45].

Гораздо менее изучен вопрос о степени частичного переноса заряда при адсорбции OH^- -ионов, прежде всего из-за отсутствия прямых методов определения этого параметра [46]. По данным [47-49], адсорбция гидроксил-иона на золоте сопровождается весьма незначительным переносом заряда, при этом значения δ для Au(100) выше, чем Au(111) [30]. Считается, что в системе $\text{Ag}|\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})$ величина δ близка к нулю [50,51], хотя, по мнению [41] $\delta \approx 1$; соответствующие сведения для меди не обнаружены.

В условиях анодной поляризации золота в щелочных средах при потенциалах, предшествующих образованию фазовых оксидов, обычно наблюдается малый, но устойчиво фиксируемый анодный ток. Его происхождение можно связать как с образованием субоксидов Au(I), так и с адсорбцией OH^- , сопровождаемой частичным переносом заряда. По мнению [49,51], последний процесс, трактуемый нами как начинающееся электроокисление OH^- -иона, гораздо более вероятен. Его кинетика, а также роль химичес-

*Здесь δ – степень частичного переноса заряда, представляющая разность между зарядом иона на поверхности электрода и в растворе [34].

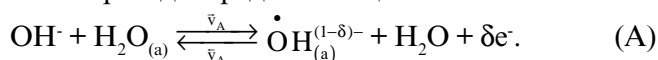
кой и структурно-вакансионной неоднородности поверхности Au, возникающей при сплавообразовании практически не исследованы, хотя оба фактора весьма значимы для теории и практики электрокатализа [52,53]. Отметим, в частности, что за счет предварительного селективного анодного растворения электроотрицательного компонента из Cu,Au- или Ag,Au-сплава удается создать электрод, поверхностный слой которого представляет практически чистое золото, хотя и с повышенным содержанием вакантных узлов решетки [54].

В данной работе предпринята попытка установить кинетику процесса электроокисления гидроксил-иона методами хроноамперометрии и вольтамперометрии в сочетании с детальным альтернативно-кинетическим моделированием токового транзистента для различных вариантов протекания анодного процесса и сопоставлением экспериментально найденных критериальных параметров с рассчитанными. Предстояло выяснить, сохраняется ли неизменным маршрут процесса при переходе от чистого золота к гомогенным сплавам Ag-Au и Cu-Au, к каким кинетическим изменениям приводит легирование золота серебром или медью, а также его структурно-вакансионное разупорядочивание его кристаллической решетки.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Примем в качестве допущения, что адсорбция и электроокисления OH⁻ осуществляется по какому-то одному доминирующему маршруту и протекает на энергетически однородной неокисленной поверхности без заметного латерального взаимодействия частиц. Элементарный акт адсорбционного взаимодействия включает вытеснение молекулы воды с одного адсорбционного центра поверхности и сопровождается частичным переносом заряда с аниона на металл. Образующийся при этом анион-радикал гидроксида, рассматриваемый в данной работе как продукт ЭО, может либо остаться в адсорбционном состоянии, либо десорбироваться. Диффузионные ограничения по всем частицам предполагались отсутствующими, а потому нестационарность процесса связывали только с изменением во времени степени заполнения поверхности Θ реагентом и интермедиатами. Полагали, что общая поверхностная концентрация Γ адсорбционных центров неизменна во время опыта.

Накопление аниона-радикала в адсорбционном слое. В качестве I варианта протекания процесса предположим, что стадии адсорбции OH⁻ и частичного перехода заряда совмещены:



Так как $d\Gamma_{\text{OH}}/dt = \bar{k}_A c_{\text{OH}^-} \Gamma_a - \bar{k}_A c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Gamma_{\text{OH}}$, то после перехода к степеням заполнения и интегрирования

$$\Theta_{\text{OH}}(t) = \Theta_{\text{OH}}^\infty + \left(\Theta_{\text{OH}}^0 - \Theta_{\text{OH}}^\infty \right) \exp \left[-\bar{k}_A c_{\text{OH}^-} + \bar{k}_A c_{\text{H}_2\text{O}} \right] t \quad (1)$$

Здесь Θ_{OH}^0 и $\Theta_{\text{OH}}^\infty$ – начальная и стационарная степени заполнения поверхности ион-радикалом, $\bar{k}_A = \tilde{k}_A \exp(\beta \delta FE / RT)$ и $\bar{k}_A = \tilde{k}_A \exp(-(1-\beta) \delta FE / RT)$ – константы скоростей, а β – коэффициент переноса заряда в стадии разряда/ионизации. Если считать $\bar{v}_A \gg \bar{v}_A$, то $i(t) = F\Gamma \bar{k}_A c_{\text{OH}^-} (1 - \Theta_{\text{OH}}(t))$, откуда с учетом (1) при условии $\Theta_{\text{OH}}^0 \approx 0$ получим

$$\frac{i(t) - i_\infty}{i_0 - i_\infty} = \exp(-b_A t), \quad (2)$$

где

$$b_A = \bar{k}_A c_{\text{OH}^-} + \bar{k}_A c_{\text{H}_2\text{O}} \approx \bar{k}_A c_{\text{OH}^-} \quad (3)$$

Приведем выражения для начальной и стационарной плотностей токов:

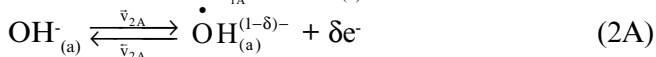
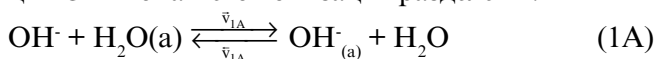
$$i_0 = F\Gamma \bar{k}_A c_{\text{OH}^-} = F\Gamma \tilde{k}_A c_{\text{OH}^-} \exp(\beta \delta FE / RT) \quad (4)$$

$$i_\infty = \tilde{A}F \frac{\bar{k}_A c_{\text{OH}^-}}{1 + K_A \left(\frac{c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{H}_2\text{O}}} \right)} = F\Gamma \begin{cases} \tilde{k}_A c_{\text{H}_2\text{O}} \exp(-(1-\beta) \delta FE / RT) & K_A (c_{\text{OH}^-} / c_{\text{H}_2\text{O}}) \gg 1, \\ \tilde{k}_A c_{\text{OH}^-} \exp(\beta \delta FE / RT) & K_A (c_{\text{OH}^-} / c_{\text{H}_2\text{O}}) \ll 1 \end{cases} \quad (5)$$

где K_A – константа адсорбционного равновесия. Видно, что если $K_A c_{\text{OH}^-} / c_{\text{H}_2\text{O}} \gg 1$, то i_∞ не зависит от концентрации OH⁻ и спадает, а не растет с увеличением потенциала. Однако при малом δ такое снижение будет вялым, а если $\delta \rightarrow 0$, то влияние E на i_∞ вообще исчезает. Когда же $K_A c_{\text{OH}^-} / c_{\text{H}_2\text{O}} \ll 1$, то $\partial \lg i_\infty / \partial \lg c_{\text{OH}^-} \Big|_E = 1$, а $\partial E / \partial \lg i_\infty \Big|_{c_{\text{OH}^-}} = 2,3RT / \beta \delta F$. Такой же вид имеют критериальные параметры, найденные по зависимости i_0 от c_{OH^-} и E. Обращает внимание, что если при полном переносе заряда тафелев наклон зависимостей E-lg i_0 и E-lg i_∞ составляет 0,118 В при 298 К и $\beta = 0,5$, тогда как при небольшом значении δ он может существенно возрасти.

Линеаризуя в полулогарифмических координатах хроноамперограмму (2), можно определить параметр b_A , а затем найти \bar{k}_A из зависимости b_A от c_{OH^-} . Ясно, что $db_A/dc_{\text{OH}^-} > 0$, однако влияние потенциала на величину наклона более сложное. Когда $\delta \neq 0$, значение $db_A/dE > 0$, но при $\delta \rightarrow 0$ изменение b_A с потенциалом не должно наблюдаться.

Рассмотрим теперь случай, когда стадии адсорбции OH⁻-иона и его ионизации разделены:



Процедура получения нестационарных кинетических изотерм адсорбции OH⁻ и $\dot{\text{O}}\text{H}^{(1-\delta)-}$, уравнений хроноамперограмм, а также выражений для i_0 и i_∞ существенно упрощается, если скорости стадий заметно разнятся.

Пусть, к примеру, лимитирующей является стадия (1A), а потому $\bar{v}_{1A} \gg \bar{v}_{1A}$, а \bar{v}_{2A} как и $\bar{v}_{2A} \gg \bar{v}_{1A}$. Кривая спада тока по-прежнему может быть спрямлена в координатах (2), но уже с иным наклоном:

$$b_{1A} = \bar{k}_{1A} c_{\text{OH}^-} + \bar{k}_{2A} + \bar{k}_{2A}, \quad (6)$$

а

$$i_0 = \tilde{A}F \frac{\bar{k}_{1A} c_{\text{OH}^-}}{1 + K_A (c_{\text{OH}^-} / c_{\text{H}_2\text{O}})} = \text{FG} \begin{cases} \bar{k}_{1A} c_{\text{H}_2\text{O}} & K_A (c_{\text{OH}^-} / c_{\text{H}_2\text{O}}) \gg 1 \\ \bar{k}_{1A} c_{\text{OH}^-} & K_A (c_{\text{OH}^-} / c_{\text{H}_2\text{O}}) \ll 1 \end{cases} \quad (7)$$

Отметим, что константы скоростей \bar{k}_{1A} и \bar{k}_{1A} , как и константа равновесия $K_A = \bar{k}_{1A} / \bar{k}_{1A}$, не зависят от E, тогда как \bar{k}_{2A} и \bar{k}_{2A} меняются с потенциалом подобно \bar{k}_A и \bar{k}_A .

Если $\bar{v}_{2A} > \bar{v}_{2A}$ и $\bar{v}_{1A} (\bar{v}_{1A}) \gg \bar{v}_{2A}$, т.е. замедлена стадия (2A), то выражение (2) для кривой спада тока остается справедливым, но при этом

$$b_{2A} = \bar{k}_{1A} c_{\text{OH}^-} + \bar{k}_{1A} c_{\text{H}_2\text{O}} + \bar{k}_{2A} \quad (8)$$

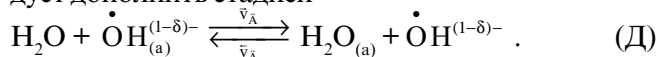
и

$$i_0 = \tilde{A}F \frac{K_{1A} \bar{k}_{2A} \left(\frac{c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{H}_2\text{O}}} \right)}{1 + K_{1A} \left(\frac{c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{H}_2\text{O}}} \right)} = \text{FG} \begin{cases} \bar{k}_{2A} \exp(\beta \delta FE / RT) & K_{1A} \left(\frac{c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \gg 1 \\ K_{1A} \bar{k}_A \left(\frac{c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \exp(\beta \delta FE / RT) & K_{1A} \left(\frac{c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \ll 1 \end{cases} \quad (9)$$

Из (7) и (9) следует, что вне связи с природой лимитирующей стадии кажущийся порядок i_0 по OH⁻ ионам способен меняться от 0 до 1 в зависимости от величины $K_A c_{\text{OH}^-} / c_{\text{H}_2\text{O}}$. Однако влияние потенциала на начальный ток реакции будет наблюдаться лишь при контроле процесса стадией (2A), при этом $\partial E / \partial \lg i_0|_{c_{\text{OH}^-}} = 0,118 / \delta$ В. Полная сводка критериальных

параметров, найденных с использованием b , i_0 и i_∞ (формулы для стационарного тока здесь не приведены), дана в табл. 1.

Накопление ион-радикала в приэлектродном слое. Допустим теперь, что анион-радикал способен десорбироваться и накапливаться в приэлектродном слое. Маршруты реакций для случаев, когда стадии адсорбции и ионизации либо совмещены, либо разделены, по-прежнему могут быть представлены схемами (A) или (1A) + (2A), но теперь их следует дополнить стадией



Теоретическое рассмотрение показывает, что вне зависимости от предполагаемого маршрута реакции и природы лимитирующей стадии хроноамперограммы процесса вновь могут быть представлены в форме (2), однако выражения для i_0 , i_∞ и b существенно разнятся. К примеру, если адсорбция и частичный перенос заряда осуществляются в одну стадию и лимитирующей является десорбция $\dot{\text{O}}\text{H}^{(1-\delta)-}$, то $i_0 = 0$, а стационарный ток

$$i_\infty = \tilde{A}F \frac{K_A \bar{k}_A \left(\frac{c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{H}_2\text{O}}} \right)}{1 + K_A \left(\frac{c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{H}_2\text{O}}} \right)} = \text{FG} \begin{cases} \bar{k}_A & K_A \left(\frac{c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \gg 1 \\ K_A \bar{k}_A \left(\frac{c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \exp(\beta \delta FE / RT) & K_A \left(\frac{c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \ll 1 \end{cases} \quad (10)$$

поэтому $di(t)/dt > 0$. Из (10) следует, что при $K_A c_{\text{OH}^-} / c_{\text{H}_2\text{O}} \gg 1$ величина i_∞ не зависит от E и c_{OH^-} , но если $K_A c_{\text{OH}^-} / c_{\text{H}_2\text{O}} \ll 1$, то $\partial E / \partial \lg i_\infty|_{c_{\text{OH}^-}} = 0,059 / \delta$ В, а $\partial \lg i_\infty / \partial \lg c_{\text{OH}^-}|_E = 1$. Наклон линеаризованной кривой спада тока $b_A = \bar{k}_A c_{\text{OH}^-} + \bar{k}_A c_{\text{H}_2\text{O}} + \bar{k}_A$. Поэтому $db/dc_{\text{OH}^-} > 0$, а $db/dc_{\text{H}_2\text{O}} > 0$, лишь если $\delta \neq 0$. Совокупность критериальных параметров для разных стадий приведена в табл. 2.

Из рассмотрения данных, представленных в табл. 1 и 2 следует, что использование db/dE и db/dc_{OH^-} в качестве критериальных параметров мало эффективно, т.к. они слабо зависят от маршрута процесса адсорбции и природы лимитирующей стадии. Тем не менее, наличие или отсутствие влияния потенциала на наклон линеаризованных хроноамперограмм позволяет, хотя и на качественном уровне, выявить возможный интервал значений δ . С ростом концентрации OH⁻-ионов величина δ должна возрастать.

Критериальные параметры процесса адсорбции OH⁻ с одновременным* (I) и последующим (II) частичным переносом заряда без учета десорбции анион-радикала**

Параметр	Лимитирующая стадия в варианте I		Лимитирующая стадия в варианте II			
	(A)		(1A)		(2A)	
	$\delta \rightarrow 0$	$\delta \rightarrow 1$	$\delta \rightarrow 0$	$\delta \rightarrow 1$	$\delta \rightarrow 0$	$\delta \rightarrow 1$
$di(t)/dt$	< 0	< 0	< 0	< 0	< 0	< 0
$\frac{\partial E}{\partial \lg i_0} \Big _{c_{OH^-}}$	$\gg 0,118$	0,118	∞	∞	$\gg 0,118$	0,118
$\frac{\partial E}{\partial \lg i_\infty} \Big _{c_{OH^-}}$	$\frac{\ll -0,118}{\gg 0,118}$	$\frac{-0,118}{0,118}$	∞	∞	$\gg 0,118$	0,118
$\frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg c_{OH^-}} \Big _E$	1	1	$\frac{0}{1}$	$\frac{0}{1}$	$\frac{0}{1}$	$\frac{0}{1}$
$\frac{\partial \lg i_\infty}{\partial \lg c_{OH^-}} \Big _E$	$\frac{0}{1}$	$\frac{0}{1}$	1	1	0	0
db/dE	0	> 0	0	> 0	0	> 0
db/dc_{OH^-}	> 0	> 0	> 0	> 0	> 0	> 0

*) Данные в числителе для $K_A c_{OH^-}/c_{H_2O} \gg 1$; в знаменателе – для $K_A c_{OH^-}/c_{H_2O} \ll 1$.

**) Данные в числителе для $K_{1A} c_{OH^-}/c_{H_2O} \gg 1$; в знаменателе – для $K_{1A} c_{OH^-}/c_{H_2O} \ll 1$.

Для уточнения кинетической ситуации гораздо более информативны критериальные параметры, найденные с привлечением i_0 и i_∞ . При этом значения тафелевых наклонов сильно зависят от степени переноса заряда δ , но на концентрационных зависимостях i_0 и i_∞ этот параметр не сказывается.

В случае если $K_A c_{OH^-}/c_{H_2O}$ (или $K_{1A} c_{OH^-}/c_{H_2O}$) много больше единицы, следует ожидать заметного различия в значениях $\frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg c_{OH^-}} \Big|_E$ и $\frac{\partial \lg i_\infty}{\partial \lg c_{OH^-}} \Big|_E$ для I и II вариантов протекания процесса адсорбции, причем неважно, сопровождается ли он десорбцией анион-радикала или нет. Напротив, когда $K_A c_{OH^-}/c_{H_2O}$ (или $K_{1A} c_{OH^-}/c_{H_2O}$) меньше единицы, кажущиеся порядки процесса по OH⁻ будут совпадать. Теперь для ответа на вопрос, в одну или две стадии осуществляется адсорбция OH⁻, следует привлечь полные, а не упрощенные уравнения вольтамперограмм соответствующих процессов, например (4) – при адсорбции с одновременным переносом заряда, либо (7), (9) – если эти стадии разделены. В первом случае зависимость i_0^{-1} от $c_{OH^-}^{-1}$, постоянная при $E = const$, должна исходить из начала координат, тогда как во втором соответствующий график остается линейным, но не экстраполируется в начало координат при $c_{OH^-}^{-1} \rightarrow 0$. Важно, что этот

вывод не зависит от предположения о природе лимитирующей стадии, а так же от того, протекает или нет десорбция продукта реакции.

Коснемся принципиального вопроса о корректности допущения, касающегося использования концепции Ленгмюра идеального адсорбционного слоя. Из рассмотрения формул (4), (5), (7), (9) и (11), а также иных, определяющих i_0 и i_∞ , следует, что все они могут быть сведены к достаточно простым функциональным формам типа:

$$i_0 = \phi'_0(\bar{k}; \bar{k}) \cdot \phi''_0(c_{OH^-}) \cdot \phi'''_0(E) \tag{11a}$$

$$i_\infty = \phi'_\infty(\bar{k}; \bar{k}) \cdot \phi''_\infty(c_{OH^-}) \cdot \phi'''_\infty(E) \tag{11б}$$

Здесь обозначения \bar{k} и \bar{k} отвечают комплексу констант скоростей при прямом и обратном течении разных стадий, а ϕ' , ϕ'' и ϕ''' – некие функции. Если поверхность энергетически неоднородна, как это обычно и бывает, то формулы (11a) и (11б) относятся к токам $i_0^{(s)}$ и $i_\infty^{(s)}$ на элементарном участке поверхности s с постоянной, в пределах этого участка, свободной энергией адсорбции, соответственно адсорбционный процесс характеризуется комплексом констант скоростей $\bar{k}^{(s)}$ и $\bar{k}^{(s)}$. Если принять, что элементарные участки с разной энергией связи металл-адсорбат равномерно распределены по поверхности электрода (модель Темкина), то согласно [55]:

Критериальные параметры процесса адсорбции OH⁻ с одновременным* (I) и последующим** (II) частичным переносом заряда с учетом десорбции анион-радикала

Параметр	Лимитирующая стадия в варианте I				Лимитирующая стадия в варианте II					
	(A)		(Д)		(1A)		(2A)		(Д)	
	δ→0	δ→1	δ→0	δ→1	δ→0	δ→1	δ→0	δ→1	δ→0	δ→1
di(t)/dt	< 0	< 0	> 0	> 0	< 0	< 0	< 0	< 0	> 0	> 0
$\frac{\partial E}{\partial \lg i_0} \Big _{c_{OH^-}}$	>> 0,118	0,118	-	-	∞	∞	>> 0,118	0,118	-	-
$\frac{\partial E}{\partial \lg i_\infty} \Big _{c_{OH^-}}$	>> 0,118	0,118	$\frac{\infty}{>> 0,059}$	$\frac{\infty}{0,059}$	∞	∞	∞	∞	∞	∞
$\frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg c_{OH^-}} \Big _E$	1	1	-	-	$\frac{0}{1}$	$\frac{0}{1}$	$\frac{0}{1}$	$\frac{0}{1}$	-	-
$\frac{\partial \lg i_\infty}{\partial \lg c_{OH^-}} \Big _E$	1	1	$\frac{0}{1}$	$\frac{0}{1}$	$\frac{0}{1}$	$\frac{0}{1}$	$\frac{0}{1}$	$\frac{0}{1}$	$\frac{0}{1}$	$\frac{0}{1}$
db/dE	0	> 0	0	> 0	0	> 0	0	> 0	0	> 0
db/dc _{OH⁻}	> 0	> 0	> 0	> 0	> 0	> 0	> 0	> 0	> 0	> 0

*) Данные в числителе для $K_A c_{OH^-} / c_{H_2O} \gg 1$; в знаменателе – для $K_A c_{OH^-} / c_{H_2O} \ll 1$.

***) Данные в числителе для $K_{1A} c_{OH^-} / c_{H_2O} \gg 1$; в знаменателе – для $K_{1A} c_{OH^-} / c_{H_2O} \ll 1$.

$$i_0 = \int_0^1 i_0^{(s)} ds = \varphi_0''(c_{OH^-}) \cdot \varphi_0'''(E) \cdot \Phi_0(\bar{k}^{(0)}; \bar{k}^{(0)}; \bar{k}^{(1)}; \bar{k}^{(1)}), \tag{12a}$$

$$i_\infty = \int_0^1 i_\infty^{(s)} ds = \varphi_\infty''(c_{OH^-}) \cdot \varphi_\infty'''(E) \cdot \Phi_\infty(\bar{k}^{(0)}; \bar{k}^{(0)}; \bar{k}^{(1)}; \bar{k}^{(1)}), \tag{12b}$$

где $\bar{k}^{(0)}$, $\bar{k}^{(0)}$ и $\bar{k}^{(1)}$, $\bar{k}^{(1)}$ – константы скоростей на участках с максимальной и минимальной энергией связи. Из сопоставления (11а) и (12а), а также (11б) и (12б) следует, что критериальные параметры, обычным образом полученные из выражений для i_0 (или i_∞), идентичны. Следовательно суждения о маршруте процесса и природе лимитирующей стадии, сделанные на основе таких критериальных параметров, по крайней мере в рассматриваемом нами случае не зависят от используемой модели адсорбционного слоя*. Сохраняется неизменной и форма представления i,t-кривых (уравнение (3)), если на промежуточном этапе получения нестационарных кинетических изотерм адсорбции использовать, как и в [57], допущение: $\bar{k} \approx \bar{k}^{(0)}$; $\bar{k} \approx \bar{k}^{(0)}$.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электрохимические измерения выполнены при 298 К с помощью потенциостата П-5848 и потенциометра КСП-4 в стеклянной ячейке с разделенными шлифами отделениями для исследуемого, вспомогательного (Pt) и хлоридсеребряного электрода сравнения. Растворы КОН (х.ч.) готовили на бидистиллированной воде и деаэрировали пропусканием особо чистого аргона. Стационарные электроды изготавливали из золота и его бинарных сплавов с медью и серебром и армировали в оправы из эпоксидной смолы; чистота металлов не ниже 99,99 ат.%. Сплавы систем Cu-Au и Ag-Au, представляли поликристаллические твердые растворы, что подтверждено металлографически.

Подготовка поверхности электродов включала механическую зачистку, полировку на вате с водной суспензией MgO и промывку бидистиллятом с последующей катодной активацией в рабочем растворе при $E_{acc}^c = -0,80$ В в течение трех минут.

Ряд опытов выполнены на анодно модифицированных (в отдельной ячейке с деаэрированным раствором H₂SO₄) при $E_{acc}^a = 0,40 \pm 0,70$ В Cu,Au-сплавах, содержащих 50 и 60 ат.% Au. Из-за селективного растворения меди поверхность сплава представляла практически чистое, но структурно-разупорядоченное состояние.

* $\bar{k} \approx \bar{k}^{(0)}$; $\bar{k} \approx \bar{k}^{(0)}$ [56].

доченное золото, обозначаемое Au*. Т.к. $E_{\text{аэо}}^{\text{а}}$ выбрали ниже критического потенциала развития поверхности сплавов [58,59], она оставалась морфологически стабильной. Варьирование $E_{\text{аэо}}^{\text{а}}$ позволяет менять атомную долю $N_{\square}^{\text{с}}$ неравновесных вакансий в поверхностном слое сплава, представляющем диффузионную зону [60,61]. Поскольку релаксационные процессы в вакансионной подсистеме изучаемых сплавов заторможены [62,63], состояние Au* можно считать достаточно устойчивым, по крайней мере на период проведения измерений в щелочной среде.

Все токи отнесены к единице истинной поверхности электродов, факторы шероховатости которых находили по [64]; потенциалы приведены по н.в.э.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Золото. Анодные токи на i, E -зависимостях золота (рис. 1) не превышают 1 мкА/см² вплоть до $E \leq 0,00$ В. В области адсорбции кислородсодержащих частиц (0,00÷0,35 В) токи слегка возрастают, но их наиболее заметный рост отвечает началу образования оксидов золота при $E > 0,40$ В, что хорошо соответствует скачку контактного электросопротивления на границе раздела Au|ОН·(H₂O) [39]. Отметим, что выбранный для исследований интервал значений $E = 0,00 \div 0,35$ В расположен отрицательнее равновесных потенциалов образования фазовых оксидов не только золота, но и серебра*. Показательно, что введение атомов Си и, особенно, Аг в кристаллическую решетку Au существенно снижает значение i , хотя по мере посте-

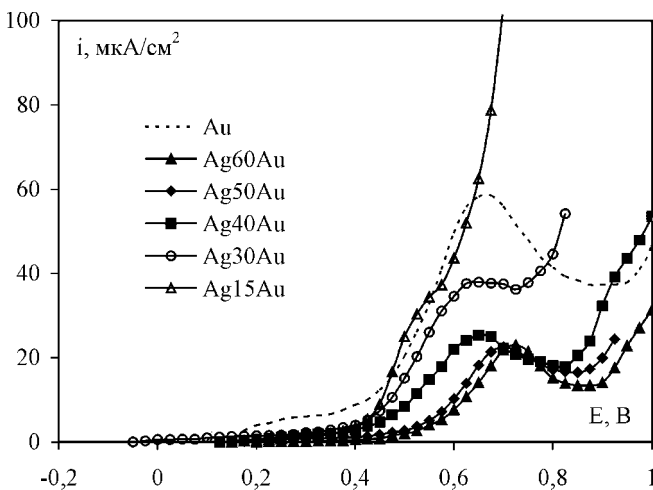


Рис. 1. Вольтамперограммы, полученные в 0,5М КОН при $dE/dt = 3,3$ мВ/с.

* $\text{E}^{\text{аэо}} = 0,371$ В, $\text{E}^{\text{аэо}} = 0,345$ В [66] $\text{2Ag} + 2\text{OH}^- = \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ ($\text{E}^0 = 0,345$ В [66]) $\text{E}^{\text{аэо}} = 0,371$ В, $\text{E}^{\text{аэо}} = 0,345$ В [66] $\text{2Ag} + 2\text{OH}^- = \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ ($\text{E}^0 = 0,345$ В [66])

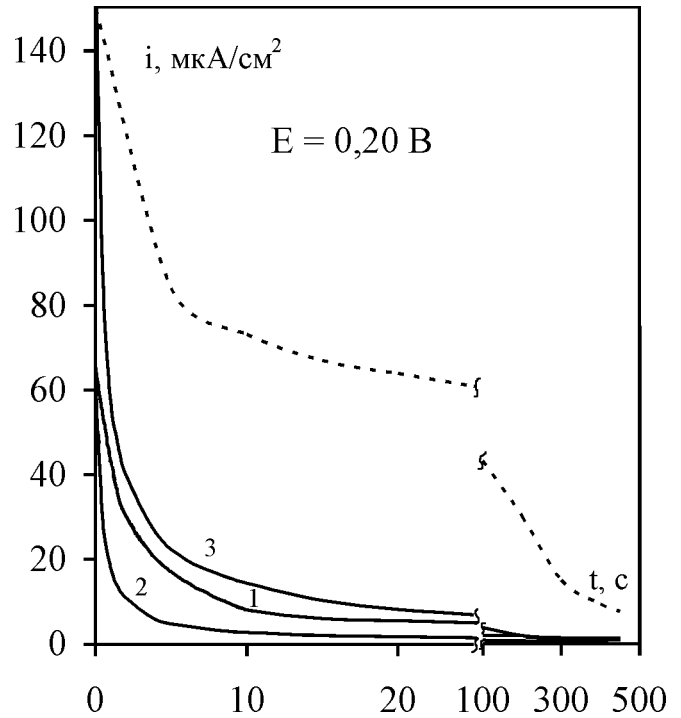


Рис. 2. Хроноамперограммы, полученные в 0,5М КОН на Au (пунктир), Cu50Au (1), Ag50Au (2) и Au* (3) - (сплав Cu60Au, анодно модифицированный в 0,5М H₂SO₄ $E_{\text{аэо}}^{\text{а}} = 0,4$ В).

пенного перехода к чистым электроотрицательным компонентам анодные токи начинают резко увеличиваться, предположительно из-за образования оксидов меди или серебра.

Типичные анодные хроноамперограммы, полученные в интервале изменения $E = 0,00 \div 0,35$ В, характеризуются быстрым снижением тока с постепенным, через 10-15 минут, выходом на стационарный уровень (рис. 2). Уже из самого факта спада, а не роста тока во времени следует, что если десорбция продукта анодной реакции (стадия (Д)) и имеет место, то протекает очень быстро, а потому не может рассматриваться в качестве лимитирующей при любом варианте протекания процесса адсорбции, ибо в этом случае $di(t)/dt > 0$ (табл. 2).

По мере роста E значения i_0 и i_{∞} несколько увеличиваются, соответственно переход к стационарному режиму ЭО происходит позже. Интенсивное перемешивание раствора не влияет на величину тока в течение всего периода регистрации i, t -зависимости, а значит нестационарность процесса, как то предполагалось, действительно не связана с диффузионными ограничениями. На то же указывает и достаточно сильная зависимость токов от природы электрода, что не характерно для диффузионно-лимитируемых процессов. Заметим, что вклад токов заряжения емкости двойного слоя пренебрежимо мал, начиная с $t \geq 1$ с.

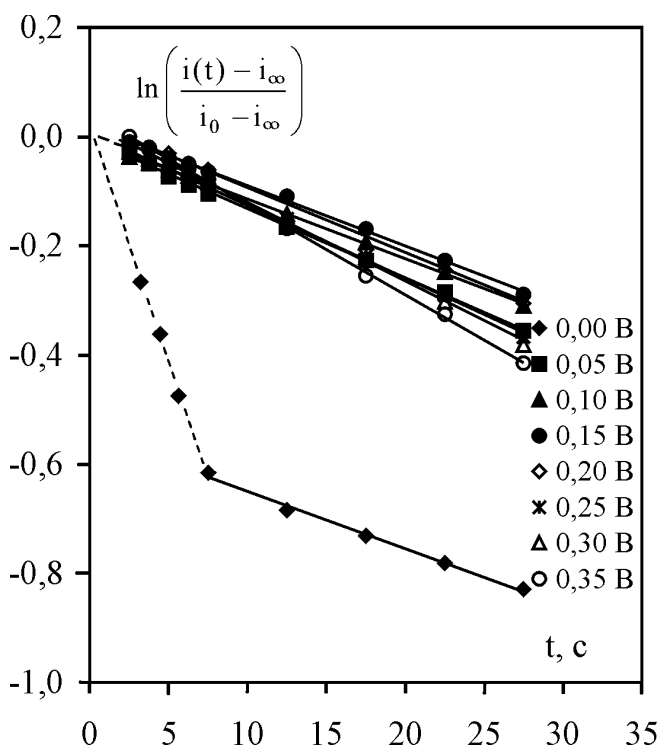


Рис. 3. Линеаризация i, t -кривых Au-электрода, полученные при $c_{OH^-} = 0,1M$.

Хроноамперограммы, полученные на Au-электроде при разных E и c_{OH^-} , хорошо спрямляются в полулогарифмических координатах (2) (рис. 3). Тем самым подтверждается, на наш взгляд, одно из исходных положений модели – основной причиной нестационарности процесса ЭО OH-иона является изменение во времени степени заполнения поверхности электрода реагентом или продуктом реакции. Тем не менее предсказываемая теорией экстраполяция зависимости $\ln[(i - i_{\infty}) / (i_0 - i_{\infty})]$ от t в начало координат при $t \rightarrow 0$ наблюдается не во всех случаях, хотя выполняется тем надежнее, чем выше E и c_{OH^-} . Причины подобного поведения обсуждаются далее.

Влияние потенциала на наклон b спрямленных хроноамперограмм столь слабое и несистематичное, что позволяет считать $db/dE \approx 0$. Отсюда следует, что степень частичного переноса заряда при адсорбции OH-ионов, скорее всего, весьма мала, что вполне согласуется с заключением [47-49]. Опытное значение параметра $db/dc_{OH^-} > 0$, как то и предсказывалось теорией.

На анодных вольтамперограммах, построенных по начальным токам в координатах $E - \lg i_0$, удается выделить достаточно протяженные линейные участки. Их наклоны очень значительны, но сколь-либо систематичной зависимости от концентрации OH-ионов не наблюдается (табл. 3). В то же время прослеживается четкая тенденция роста i_0 по мере увеличения c_{OH^-} . Это позволяет из наклонов $\lg i_0, \lg c_{OH^-}$ зависимостей рассчитать кажущиеся порядки анодной реакции для нескольких потенциалов из области $0,00 \div 0,35$ В. Стационарные токи анодной реакции практически не зависят от потенциала, хотя с ростом концентрации щелочного раствора значения i_{∞} заметно повышаются.

Сопоставление теоретически полученных критерийных параметров (табл. 1 и 2) с найденными экспериментально (табл. 4) с учетом того обстоятельства, что значение $\delta = 0,118(\partial E / \partial \lg i_0)^{-1} = 0,145$, т.е. весьма невелико, позволяет сделать ряд важных заключений. Так, из отличия порядков анодной реакции по OH-ионам от нуля следует, что произведение $K_A c_{OH^-} / c_{H_2O}$ или $K_{1A} c_{OH^-} / c_{H_2O}$ должно быть заметно меньше единицы. Кроме того, можно не

Таблица 3

Наклоны линейных участков на анодных вольтамперограммах Au-электрода

c_{OH^-}, M	0,010	0,025	0,050	0,100	0,500	1,000
$\partial E / \partial \lg i_0 _{c_{OH^-}}, \hat{A}$	0,754	0,807	0,838	0,913	0,727	0,834

Таблица 4

Критерийные параметры анодного процесса в системе Au|OH(H₂O), полученные опытным путем

$\left(\frac{\partial E}{\partial \lg i_0} \Big _{c_{OH^-}} \right)^*, \hat{A}$	$\left(\frac{\partial E}{\partial \lg i_{\infty}} \Big _{c_{OH^-}} \right)^*, \hat{A}$	$\left(\frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg c_{OH^-}} \Big _E \right)^{**}$	$\left(\frac{\partial \lg i_{\infty}}{\partial \lg c_{OH^-}} \Big _E \right)^{**}$
0,812±0,044	> 1,00	0,84±0,04	0,82±0,09

*) – усреднение массива данных по c_{OH^-} .
 **) – усреднение массива данных по E .

рассматривать в качестве лимитирующей стадию (2А), если она не осложнена последующей десорбцией анион-радикала. Действительно, в том случае, как видно из табл. 1, параметр $\lg i_{\infty} / \lg c_{\text{ОН}^-}|_E = 0$, что резко противоречит опытным данным.

Для устранения остающейся неопределенности в выборе варианта протекания процесса адсорбции ОН-иона – в одну или две стадии, осуществлен регрессионный анализ зависимостей i_0 от $c_{\text{ОН}^-}$, представленных в координатах:

$$\frac{1}{i_0} = m + \frac{n}{c_{\text{ОН}^-}} \quad (13)$$

Как и ожидалось, соответствующие графики оказались линейными, однако они не экстраполируются в начало координат при $c_{\text{ОН}^-}^{-1} \rightarrow 0$. Тот факт, что $m \neq 0$, однозначно указывает на реализацию именно двухстадийного варианта (II) процесса адсорбции. Если его продукт, анион-радикал $\text{ОН}^{(1-\delta)-}$, накапливается на поверхности Au-электрода и не переходит в раствор, то, как следует из сопоставления расчетных (при малом δ) и экспериментально найденных критериальных параметров, лимитирующей может быть только стадия (1А) адсорбции. В рамках альтернативной модели, учитывающей возможность быстрой десорбции $\hat{I} \hat{I}^{(1-\delta)-}$, процесс может лимитироваться стадией (1А) или же (2А).

Чтобы провести окончательный выбор маршрута, обратимся к численным значениям коэффициентов m и n уравнения (13) (табл. 5). Оба устойчиво снижаются с ростом E , хотя отношение m/n от потенциала практически не зависит. Подобное возможно лишь в единственном случае: начальный этап процесса адсорбции, характеризуемый током i_0 , лимитируется стадией (2А), для которой

$$\frac{1}{i_0} = \frac{1}{\text{FG}\bar{k}_{2A}} + \frac{1}{\text{FG}\bar{k}_{1A}\bar{k}_{2A}(c_{\text{ОН}^-}/c_{\text{H}_2\text{O}})} \quad (14)$$

Таким образом, маршрут и кинетика начального этапа адсорбционного процесса в системе Au|ОН⁻ (Н₂О) установлены. Это достаточно быстрые, квази-обратимые стадии адсорбции (1А) ОН⁻ и десорбции

(Д) $\hat{I} \hat{I}^{(1-\delta)-}$, разделенные относительно медленной стадией* (2А) ионизации гидроксил-иона с частичным, не более 14-15%, переносом заряда на металл.

Из сравнения (13) и (14) следует, что $m^{-1} = \text{FG}\bar{k}_{2A}$, $n^{-1} = \text{FG}\bar{k}_{2A}K_{1A}/c_{\text{H}_2\text{O}}$, а отношение $m/n = K_{1A}/c_{\text{H}_2\text{O}}$, при этом $\bar{k}_{2A} = \bar{k}_{2A} \exp(\delta\beta FE/RT)$. Поскольку среднее значение $m/n = 0,234$ дм³/моль, то произведение $K_{1A} c_{\text{ОН}^-}/c_{\text{H}_2\text{O}}$, как несложно убедиться, действительно заметно ниже единицы, что ранее было установлено сугубо качественно, исходя лишь из отличия порядков реакции по ОН-ионам от нуля. Константа адсорбционного равновесия $K_{1A} = 13,0$, а потому изменение стандартной свободной энергии Гиббса в ходе адсорбции ОН-иона на Au с одновременным вытеснением молекулы Н₂О невелико, составляя -6,34 кДж/моль. Т.к. это лишь разница между $\Delta G_{\text{ад}}^0(\text{ОН}^-/\text{Au})$ и $\Delta G_{\text{ад}}^0(\text{H}_2\text{O}/\text{Au})$, то собственно энергии Гиббса процессов адсорбции ОН⁻ и десорбции Н₂О остаются неизвестными.

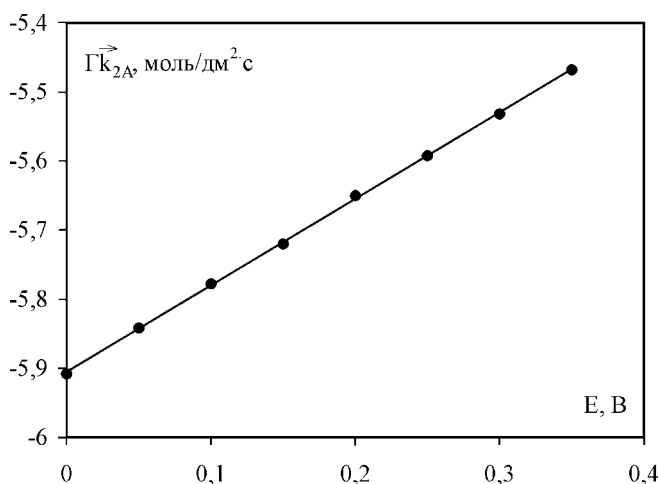


Рис. 4. Влияние потенциала на параметр $\bar{G}\bar{k}_2$.

* $\text{I}^{\cdot-} + \text{e}^- \rightarrow \text{I}^{2-}$, $\text{I}^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOI} + \text{OH}^-$ на Au $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ [65] $\text{I}^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOI} + \text{OH}^-$, $\text{I}^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOI} + \text{OH}^-$.

Таблица 5

Коэффициенты линейаризации зависимости i_0^{-1} от $c_{\text{ОН}^-}^{-1}$

E, В	0,00	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35
$m \cdot 10^6, \text{äi}^2/\text{i} \hat{\text{e}}\hat{\text{A}}$	8,3	7,2	6,2	5,3	4,6	4,1	3,5	3,0
$n \cdot 10^5, \text{i} \hat{\text{e}}\hat{\text{u}}/\hat{\text{a}}\hat{\text{i}} \cdot \hat{\text{i}} \hat{\text{e}}\hat{\text{A}}$	3,6	3,1	2,7	2,4	2,1	1,8	1,5	1,3
$\left(\frac{m}{n}\right) \cdot 10^2, \text{äi}^3/\text{i} \hat{\text{e}}\hat{\text{u}}$	23,1	23,2	22,9	22,1	21,9	27,8	23,3	23,1

По наклону зависимости b от c_{OH^-} - найдено значение константы скорости адсорбции $\bar{k}_{1A} = 0,44 \cdot 10^{-2} \text{ дм}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$, что с учетом величины K_{1A} дает $\bar{k}_{1A} = 3,38 \cdot 10^{-4} \text{ дм}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$.

Зависимость $\lg \Gamma \bar{k}_{2A}$ от E , как и ожидалось, линейная (рис. 4), что позволяет определить не только значение $\Gamma \bar{k}_{2A} = 1,25 \cdot 10^{-6} \text{ моль} / \text{дм}^2 \cdot \text{с}$, но и степень частичного переноса заряда $\delta = 0,142$. Последняя практически совпадает с величиной, найденной из наклона вольтамперограммы $E - \lg i_0$.

Знание кинетической схемы процесса адсорбции позволяют понять, почему в ряде случаев на линеаризованных кривых спада тока (рис. 3) возникают два линейных участка. Для этого следует принять во внимание, что в ходе процесса адсорбции происходит снижение во времени результирующих скоростей обеих элементарных стадий:

$$v_{1A} = \Gamma \left[\bar{k}_{1A} c_{\text{OH}^-} \left(1 - \Theta_{\text{OH}^-} - \Theta_{\text{OH}^{\cdot}} \right) - \bar{k}_{1A} c_{\text{H}_2\text{O}} \Theta_{\text{OH}^-} \right] \quad \text{и}$$

$$v_{2A} = \Gamma \left[\bar{k}_{2A} \Theta_{\text{OH}^-} - \bar{k}_{2A} \Theta_{\text{OH}^{\cdot}} \right],$$

причем с разной скоростью, что следует из расчета степеней заполнения. Если при этом реализуется ситуация, схематично отраженная на рис. 5, то в какой-то момент времени возможна смена контролирующей стадии – от (2А) и (1А), чему благоприятствует рост E и снижение c_{OH^-} . По всей видимости, при потенциалах $\geq 0,05 \text{ В}$ подобная смена контроля завершается сразу после начала регистрации i, t -кривой. Как результат, на линеаризованных хроноамперограммах (рис. 3) выявляется только второй линейный участок* с наклоном b_{1A} , практически исходящий из начала координат. При $E = 0,0 \text{ В}$ скорость стадии (2А) изначально невысока, а потому переход к контролю со стороны стадии (1А) происходит позже. В итоге график $\ln[(i - i_{\infty}) / (i_0 - i_{\infty})] - t$ состоит уже из двух линейных участков, причем наклон первого (b_{2A}) заметно выше. Поскольку $b_{2A} / b_{1A} = (\bar{k}_{2A} + a) / (\bar{k}_{1A} + a)$,



Рис. 5. Схема изменения во времени скоростей адсорбции и ионизации гидроксил-иона.

* $\text{D}\alpha\alpha\epsilon\eta\delta\delta\alpha\delta\epsilon\eta \text{ i}\alpha\delta\alpha\text{i}\alpha\text{i} \acute{o}\div\text{a}\eta\delta\alpha\text{i} \acute{e}\delta\alpha\epsilon\text{i}\alpha \text{ c}\alpha\delta\delta\beta\alpha\text{i}\alpha\text{i}\alpha \acute{e}\zeta\text{-c}\alpha \text{ a}\alpha\text{i} \text{ i}\alpha\epsilon\text{i}\epsilon \text{ i}\delta\text{i}\alpha\text{i}\epsilon\text{e}\delta\delta\alpha\epsilon\text{i}\text{i}\eta\delta\epsilon.$

где $a = \bar{k}_{1A} + \bar{k}_{2A} + \bar{k}_A + \bar{k}_{\dot{A}}$, то наблюдаемое на опыте соотношение $b_{2A} > b_{1A}$ выполняется при вполне разумном допущении: $\bar{k}_{1A} c_{\text{OH}^-} \ll \bar{k}_{2A}$, согласующимся с общей кинетической схемой.

Заключение о том, что в стационарном режиме анодный процесс в системе $\text{Au}|\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})$ лимитируется именно адсорбцией, подтверждается полным совпадением расчетных и экспериментальных параметров для этой стадии, найденных по значениям i_{∞} .

Сплавы Au-Ag. При переходе от золота к его серебросодержащими сплавам, процесс ЭО OH^- остается существенно нестационарным в течение 30-40 секунд, и лишь постепенно, через несколько минут, токи хроноамперограмм стабилизируются. Можно полагать, что появление нестационарности тока, как и на Au, связано с изменением во времени степеней заполнения поверхности электродов OH^- и $\dot{\text{O}} \text{H}^{\cdot}$. На это указывает четкая линеаризация хроноамперограмм в координатах $\ln[(i - i_{\infty}) / (i_0 - i_{\infty})] - t$ (рис. 6), причем независимо от состава сплава, концентрации щелочного раствора и потенциала. Из рассмотрения рис. 6 следует, что наклон b линеаризованных хроноамперограмм практически не меняется с потенциалом, т.е. $db/dE = 0$. В соответствии с выво-

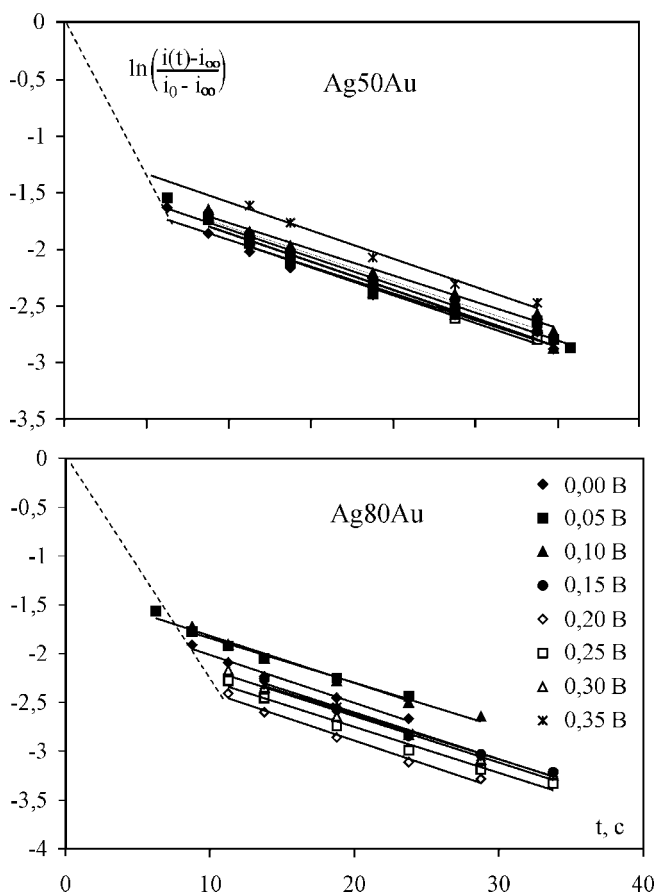


Рис. 6. Линеаризация i, t -кривых ЭО OH^- -иона на Ag,Au-сплавах, снятых при $c_{\text{OH}^-} = 0,5 \text{ М}$

Наклон $b = \left| \frac{d \ln \left[(i - i_{\infty}) / (i_0 - i_{\infty}) \right]}{dt} \right|$, с⁻¹ спрямленных кривых спада тока

X _{Au} , ат.%	c _{ОН⁻} , М							
	0,05	0,10	0,20	0,40	0,50	0,60	0,80	1,00
50	0,0429	0,0450	0,0471	0,0469	0,0487	0,0485	0,0534	0,0561
60	0,0343	0,0427	0,0469	0,0471	0,0435	0,0465	0,0521	0,0547
80	0,0333	0,0383	0,0414	0,0437	0,0477	0,0481	0,0459	0,0510

дами проведенного ранее теоретического анализа (табл. 1 и 2), это означает, что степень частичного переноса заряда δ при адсорбции ОН⁻-иона не только на Au, но и на Ag, Au-сплавах весьма незначительна. С ростом c_{ОН⁻} - значения b слабо, но закономерно возрастают (табл. 6), что вполне согласуется с одним из выводов теоретического моделирования, согласно которому db/dc_{ОН⁻} > 0. Важно, что усредненные по потенциалам значения b для Au-электрода существенно меньше, составляя 0,0126; 0,0179 и 0,0343 для c_{ОН⁻} = 0,1; 0,5 и 1,0 М соответственно. При этом основной рост параметра b i_t-кривых, происходит при введении в золото уже 20 ат.% серебра. Дальнейшее снижение X_{Au} приводит к существенно меньшему увеличению b, и то лишь в области относительно разбавленных растворов, когда c_{ОН⁻} ≤ 0,2 М.

Вольтамперограммы Ag, Au-сплавов с X_{Au} = 50, 60 и 80 ат.%, полученные в растворах с одной и той же концентрацией ОН⁻, вполне однотипны. При этом если в разбавленных растворах начальные токи ЭО ОН⁻ на разных сплавах даже несколько превосходит

токовые для золота, то уже начиная с c_{ОН⁻} > 0,2 М ситуация меняется и i₀ становятся существенно ниже. Изменение стационарных токов ЭО при переходе от сплавов к золоту в целом происходит схожим образом. Важной особенностью E, lg i₀-кривых, снятых на Ag, Au-сплавах в средах с c_{ОН⁻} ≥ 0,4 М, является достижение предельного анодного тока, причем практически при одном и том же значении электродного потенциала. Сложный вид анодных вольтамперограмм сплавов приводит к тому, что найденные по ним критериальные параметры процесса ЭО могут быть разными в различных интервалах значений E и c_{ОН⁻}. Последнее особенно характерно для кажущихся порядков анодной реакции по ОН⁻-ионам, полученных дифференцированием lg i₀, lg c_{ОН⁻} - и lg i_∞, lg c_{ОН⁻}-зависимостей (рис. 7).

Сопоставляя расчетные критериальные параметры (табл. 1 и 2) с экспериментально найденными (табл. 7), приходим к заключению: в области невысоких концентраций гидроксил-ионов и при потенциалах, предшествующих достижению предельно-

Таблица 7

Наклон вольтамперограмм и кажущийся порядок процесса электроокисления ОН⁻ на Ag, Au-сплавах. Значения, представленные в знаменателе, получены при E ≥ 0,25 В

X _{Au} , ат.%	$\left(\frac{\partial E}{\partial \lg i_0} \right)_{c_{\text{ОН}^-}}^*$, Å	$\left(\frac{\partial E}{\partial \lg i_{\infty}} \right)_{c_{\text{ОН}^-}}^*$, Å	$\left(\frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg c_{\text{ОН}^-}} \right)_{E}^{**}$		$\left(\frac{\partial \lg i_{\infty}}{\partial \lg c_{\text{ОН}^-}} \right)_{E}^{**}$	
	c _{ОН⁻} ≥ 0,4 М	c _{ОН⁻} ≥ 0,4 М	c _{ОН⁻} ≤ 0,4 М	c _{ОН⁻} > 0,4 М	c _{ОН⁻} ≤ 0,4 М	c _{ОН⁻} > 0,4 М
50	$\frac{0,552}{>1,00}$	>1,00	$\frac{0,27}{0}$	0	$\frac{0,19}{0}$	$\frac{0,19}{0}$
60	$\frac{0,530}{>1,00}$	>1,00	$\frac{0,29}{0}$	0	0,37	0
80	$\frac{0,665}{>1,00}$	>1,00	$\frac{0,24}{0}$	$\frac{0,24}{0}$	$\frac{0,39}{0}$	0

*) - усреднение массива данных по c_{ОН⁻}.

**) - усреднение массива данных по E.

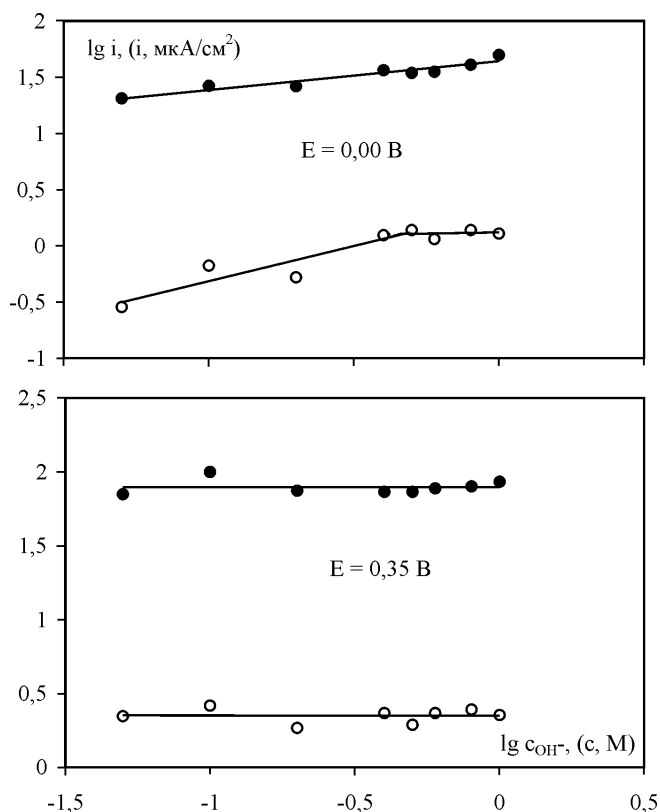


Рис. 7. Влияние концентрации OH⁻-ионов на начальные (●) и стационарные (○) токи анодной реакции на сплаве Ag80Au.

го анодного тока, начальный этап процесса ЭО OH⁻ на Ag,Au-сплавах, скорее всего, лимитируется стадией (2A), как и на Au-электроде. Значительно более низкое значение параметра $\partial \lg i_0 / \partial \lg c_{OH^-}|_E$ указывает, что произведение константы адсорбционного равновесия K_{1A} на отношение c_{OH^-} / c_{H_2O} для сплавов должно быть заметно выше, чем для золота. Альтернативное предположение о контроле ЭО при $t \rightarrow 0$

стадией (1A) требует выполнения условия $\partial dE / \partial \lg i_0|_{c_{OH^-}} = \infty$, что противоречит экспериментальным данным, полученным при $E \leq 0,25$ В. Значения критериальных параметров, полученных по стационарным токам, согласуются с выводом о природе лимитирующей стадии.

Для устранения остающейся неопределенности в маршруте процесса ЭО, связанной с наличием или отсутствием стадии десорбции анион-радикала, зависимости i_0 - c_{OH^-} перестраивали в координатах $i_0^{-1} = m + n \cdot c_{OH^-}^{-1}$, следуя предложенной ранее методике обработки опытных данных. Установлено, что $m \neq 0$, причем если m и n снижаются с ростом потенциала, то их отношение от E практически не зависит. Согласно модельным представлениям теории, это возможно лишь в случае, когда стадии адсорбции и частичного переноса заряда сопровождаются десорбцией $\dot{I} \dot{I}^{(1-\delta)-}$. Как и на Au, эта стадия на сплавах Au-Ag квазиобратима, в противном случае анодные токи увеличивались бы во времени, что не наблюдается. В итоге приходим к заключению: установленные для золота маршрут и кинетика процесса ЭО OH⁻-иона остаются неизменными при переходе к Ag,Au-сплавам с достаточно высоким содержанием золота.

Дальнейшая обработка экспериментальных данных проводилась по той же процедуре, что и для золота. Учитывали, что константа скорости адсорбции \bar{k}_{1A} может быть найдена из наклона линейной зависимости b от c_{OH^-} , а параметр $\bar{\Gamma}k_{2A}$ – путем экстраполяции графика $\lg(\bar{\Gamma}k_{2A})$ - E (рис. 8) на значение $E = 0$ В.

Анализируя характеристики элементарных стадий (1A) и (2A) (табл. 8), приходим к ряду важных заключений.

Таблица 8

Параметры стадий адсорбции и ионизации OH⁻ с частичным переносом заряда на Ag,Au-сплавах

Параметр	X_{Au} , ат.%			
	50	60	80	100
$\bar{k}_{1A} \cdot 10^2$, дм ³ /моль·с	1,25	1,56	1,54	0,44
$\bar{k}_{1A} \cdot 10^5$, дм ³ /моль·с	1,53	1,21	1,46	33,8
K_{1A}	817	1289	1055	13,0
$\Delta G_{\text{адп}}^0$, кДж/моль	-16,59	-17,73	-17,22	-6,34
$\bar{\Gamma}k_{2A} \cdot 10^7$, моль/дм ² ·с	0,37	0,31	0,42	12,5
δ	$\frac{0,229}{0,223}$	$\frac{0,226}{0,225}$	$\frac{0,160}{0,185}$	$\frac{0,142}{0,145}$

Так, произведение $K_{1A} c_{OH^-} / c_{H_2O}$, рассчитанное для $c_{OH^-} = 0,4$ М, составляет 5,89 (Ag50Au), 9,24 (Ag60Au) и 7,60 (Ag80Au), т.е. заметно выше единицы, как и установлено выше сугубо качественно. Переход от Au к Ag,Au-сплавам сопровождается значительным, в 60÷100 раз, увеличением константы адсорбционного равновесия K_{1A} , отражающим заметный рост стандартной свободной энергией Гиббса процесса обменной адсорбции OH⁻-ионов. Принципиально, что сдвиг адсорбционного равновесия стадии (1А) вправо главным образом обусловлен не слабым ростом \bar{k}_{1A} , сколь гораздо более резким торможением десорбции OH⁻-иона на сплавах, проявляющимся в снижении \bar{k}_{1A} . Не исключено, что последнее связано с начинающимся связыванием гидроксил-ионов в субоксид серебра, предположительно AgOH [67]. Данный процесс, помимо прочего, вполне может быть и причиной некоторого увеличения степени частичного переноса заряда* в стадии (2А). В то же время произведение $\Gamma \bar{k}_{2A}$, включающее плотность адсорбционных центров Γ и константу скорости перехода заряда при $E = 0$ В, падает почти в 30 раз уже при введении 20 ат. % Ag в Au. Дальнейшее снижение $\Gamma \bar{k}_{2A}$ по мере роста концентрации серебра в сплаве выражено крайне слабо.

Проведем некоторые полезные количественные оценки, используя выражения (7) и (9) для плотностей токов стадий (1А) и (2А) соответственно. При $E = 0,0$ В отношение $i_0(2A)_{спл} / i_0(2A)_{Au}$, найденное с использованием данных табл. 4, составляет 1,08 (если $c_{OH^-} = 0,05$ М) и 0,25 – если $c_{OH^-} = 0,5$ М. Соответствующие значения, полученные непосредственным расчетом по токам i_0 , равны 1,25 и 0,26, т.е. весьма близки.

Расчетное соотношение $[i_0(1A.) / i_0(2A)]_{спл} / [i_0(1A) / i_0(2A)]_{Au}$ для сплавов с $X_{Au} = 80, 60$ и 50 ат. % равно 1,28; 1,45 и 1,54. Видно, что переход от золота к сплавам сопровождается нарастанием различий в начальных скоростях стадий адсорбции и перехода заряда, а значит теоретически предсказываемая смена кинетического контроля – от (2А) к (1А) – должно происходить позже. Это, собственно, и наблюдается: линейные участки на зависимости $\ln[(i(t) - i_0) / (i_0 - i_\infty)] - t$, в отличие от Au, не экстраполируются в ноль при $t \rightarrow 0$ во всем диапазоне изменений E и c_{OH^-} .

И, наконец, если в стационарном режиме процесс ЭО действительно лимитируется стадией (1А), то его скорость определяется выражением:

$$i_\infty(1A) \approx F\Gamma \frac{\bar{k}_{1A} c_{OH^-}}{1 + \bar{k}_{1A} c_{OH^-} / \bar{k}_{2A} \exp(-\delta\beta FE / RT)}, \quad (15)$$

т.е. очень слабо зависит от потенциала и концентрации OH⁻-ионов. Примем, для оценки, что $\Gamma = 0,2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм² ($\sim 10^{15}$ ат/см²), $c_{OH^-} = 0,5$ М, а $E = 0,0$ В. Тогда полученное из (15) значение i_∞ на сплаве Ag50Au составляет 0,29 мкА/см², почти совпадая с опытной величиной (рис. 8); то же относится и к сплавам иных составов.

В заключение данного раздела отметим, что предельный ток, наблюдаемый на $E, \lg i_0$ -зависимостях при повышенных значениях E и c_{OH^-} , уже на момент начала фиксации i, t -кривых имеет адсорбционную природу. Отсюда следует, что в данных условиях анодный процесс фактически сводится к стадии (1А). Однако согласование расчетного и экспериментального значений предельного тока достигается лишь при физически вполне реальном допущении, что на поверхности Ag,Au-сплавов начинается образование субоксидов серебра, из-за чего K_{1A} снижается почти на порядок.

Таблица 9

Характеристики процесса ЭО OH⁻ на Cu,Au-сплавах

Электрод	b, c ⁻¹	$\partial E / \partial \lg i_0, \hat{A}$	$\partial E / \partial \lg i_\infty, \hat{A}$
Cu50Au	0,0558	> 1,0	> 1,0
Au*(Cu50Au; $E_{\hat{a}\hat{e}\hat{o}}^{\hat{a}} = 0,5$ В)	0,0390	> 1,0	> 1,0
Cu60Au	0,0745	> 1,0	> 1,0
Au*(Cu60Au; $E_{\hat{a}\hat{e}\hat{o}}^{\hat{a}} = 0,4$ В)	0,0560	> 1,0	> 1,0
Au*(Cu60Au; $E_{\hat{a}\hat{e}\hat{o}}^{\hat{a}} = 0,7$ В)	0,0486	> 1,0	> 1,0

* $\hat{I}_{\hat{a}\hat{a}\hat{n}\hat{o}\hat{a}\hat{e}\hat{a}\hat{i}\hat{u}\hat{a}} \hat{a} \hat{o}\hat{a}\hat{e}$. 4 $\hat{c}\hat{i}\hat{a}\hat{a}\hat{i}\hat{e}\hat{y} \delta \hat{i}\hat{e}\hat{o}\hat{a}\hat{i}\hat{u} \hat{e}\hat{c} \hat{i}\hat{a}\hat{e}\hat{i}\hat{i}\hat{a} \hat{c}\hat{a}\hat{a}\hat{e}\hat{n}\hat{i}\hat{i}\hat{n}\hat{o}\hat{a}\hat{e} \lg(\Gamma \bar{k}_{2A}) - \hat{A} (\hat{c}\hat{i}\hat{a}\hat{i}\hat{a}\hat{i}\hat{a}\hat{o}\hat{a}\hat{e}\hat{u}) \hat{a} \hat{i}\hat{d}\hat{a}\hat{i}\hat{i}\hat{e}\hat{a}\hat{i}\hat{e}\hat{e}, \hat{c}\hat{o}\hat{i} \beta = 0,5$.

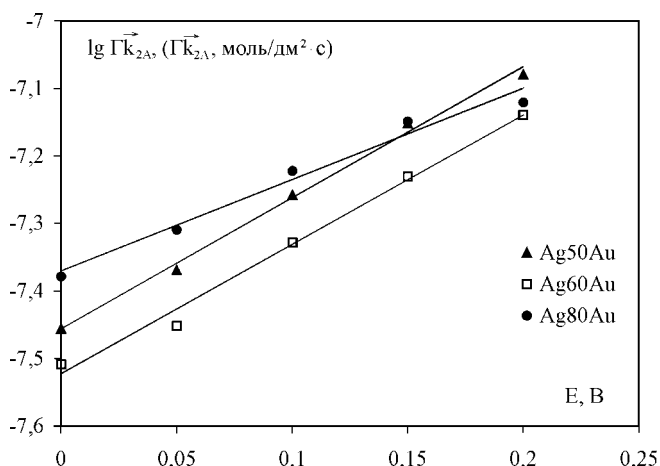


Рис. 8. Влияние потенциала на параметр \bar{K}_{2A}^{-} процесса ЭО OH^{-} -иона.

Сплавы Au-Cu. Детальный кинетический анализ процесса ЭО с вариацией $c_{\text{OH}^{-}}$ в этом случае не проводился. Возможность линеаризации i, t -кривых (рис. 9) в координатах, предсказанных теоретической моделью, лишь косвенно свидетельствует о сохранении маршрута и общей кинетической схемы ЭО. При этом практически полная независимость параметра b от потенциала позволяет считать, что в ходе окисления OH^{-} на Cu, Au-сплавах произведение $K_{1A} c_{\text{OH}^{-}} / c_{\text{H}_2\text{O}} \gg 1$. Кроме того, из сопоставления значений параметра b , представленных в табл. 6 и 9, следует, что константа скорости адсорбции \bar{K}_{1A} на сплавах золота с медью выше, чем с серебром, тем более чем на чистом золоте. Обогащение поверхности Cu, Au-сплавов золотом в ходе предварительного селективного растворения меди при разных $E_{\text{акт}}^a$ несколько понижает наклон b спрямленных в характеристических координатах кривых спада тока, хотя и не до величины 0,0179, полученной при ЭО OH^{-} на Au в 0,5 М КОН.

Скорость анодной реакции на сплавах меди с золотом различного исходного состава, а также после анодной модификации их поверхности до Au^* , фактически не зависит от E уже во всей области изменений потенциалов и на всех участках получения i, t -кривых. Данное обстоятельство исключает к сожалению, возможность оценки величины δ при адсорбции OH^{-} -ионов на сплавах меди.

Показательно, что значения предельного адсорбционного тока на этих сплавах очень слабо различаются между собой и, по существу, не зависят от уровня структурно-вакансионного разупорядочивания поверхностного слоя. Это вполне может быть связано с наличием на поверхности Cu, Au-сплавов не только субоксида типа CuOH [68, 69], но и фазового оксида Cu_2O , равновесный потенциал образования которого по реакции $2\text{Cu} + 2\text{OH}^{-}$

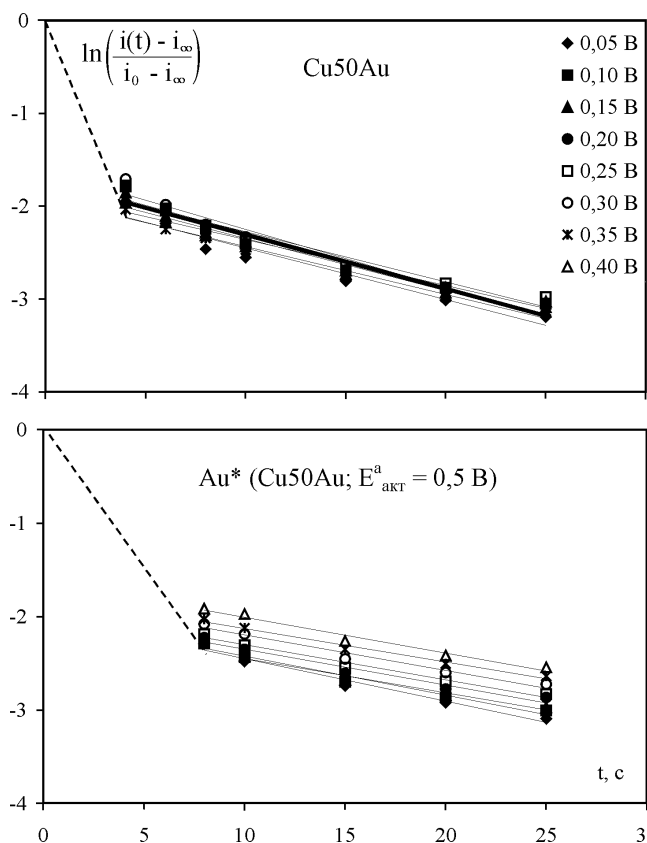


Рис. 9. Хроноамперограммы электроокисления OH^{-} -иона на Cu, Au-сплавах, полученные при разных потенциалах.

$= \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e^{-}$ ($E^0 = -0,358 \text{ В}$ [66]) при $c_{\text{OH}^{-}} = 0,5 \text{ М}$ составляет $-0,331 \text{ В}$.

ВЫВОДЫ

1. Сочетанием методов хроноамперометрии, вольтамперометрии и альтернативно-кинетического моделирования установлено, что анионы OH^{-} адсорбируются на поликристаллическом золоте из водных щелочных растворов в области потенциалов $0,00 \div 0,35 \text{ В}$, предшествующей образованию фазовых оксидов Au. Константы скоростей адсорбции и десорбции OH^{-} составляют $0,44 \cdot 10^{-2}$ и $3,38 \cdot 10^{-4} \text{ дм}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ соответственно; изменение стандартной свободной энергии Гиббса в процессе адсорбционного замещения H_2O на OH^{-} равно $-6,34 \text{ кДж/моль}$.

2. Анодный процесс в системе $\text{Au}|\text{OH}(\text{H}_2\text{O})$, трактуемый как начинающееся электроокисление гидроксил-иона, представляет сочетание трех последовательных стадий: адсорбции OH^{-} , частичного переноса заряда на металл с образованием анион-радикала $\dot{\text{O}}\text{H}^{(1-\delta)-}$ и его последующей десорбции. Степень частичного переноса не превышает 14-15%, а произведение константы скорости этой стадии (при $E = 0 \text{ В}$) на плотность адсорбционных центров равно $1,25 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^2 \cdot \text{с}$. Нестационарность анодно-

го тока обусловлена изменениями во времени степеней заполнения поверхности золота как OH^- , так и $\dot{\Gamma} \dot{\Gamma}^{(1-\delta)-}$.

3. При относительно невысоких анодных потенциалах, низких концентрациях OH^- -ионов и малых временах процесс электроокисления OH^- на золоте контролируется стадией частичного переноса заряда. Увеличение указанных параметров опыта способствует переходу контроля к стадии адсорбции при сохраняющемся снижении тока во времени. Десорбция анион-радикала гидроксила протекает очень быстро.

4. Введение атомов серебра в кристаллическую решетку золота в количестве 20÷50 ат.% не меняет маршрута и кинетики анодной реакции, установленных для системы $\text{Au}|\text{OH}^- (\text{H}_2\text{O})$. По мере роста концентрации серебра степень частичного переноса заряда δ возрастает до 16-18% ($\text{Ag}80\text{Au}$) и 22-23% ($\text{Ag}60\text{Au}$ и $\text{Ag}50\text{Au}$).

5. Пока $E < 0,25 \text{ В}$, а концентрация OH^- не превышает 0,4 М, анодный процесс в системе $\text{Ag-Au}|\text{OH}^- (\text{H}_2\text{O})$ на начальном этапе лимитируется стадией частичного переноса заряда, однако ее скорость на сплавах падает более чем в 30 раз в сравнении с найденной на золоте. В стационарном режиме поляризации контроль переходит к стадии адсорбции OH^- , но в отличие от Au , смена лимитирующей стадии происходит позже. Введение уже 20 ат.% серебра в золото приводит к резкому сдвигу вправо адсорбционного равновесия между H_2O и OH^- . Главным образом это связано с существенным снижением константы скорости десорбции OH^- -иона, а не слабым ростом константы скорости его адсорбции.

6. Предельный анодный ток, возникающий на вольтамперограммах Ag, Au -сплавов, снятых при $E \geq 0,25 \text{ В}$ в растворах с $c_{\text{OH}^-} > 0,4 \text{ М}$, имеет адсорбционную природу и предположительно связан с образованием субоксида $\text{Ag}(\text{I})$.

7. На сплавах Au-Cu (20÷50 ат.% Cu) во всем изучаемом диапазоне изменений E и c_{OH^-} термодинамически возможно образование не только субоксида, но и фазового оксида $\text{Cu}(\text{I})$. По всей видимости, это является основной причиной независимости анодного тока от потенциала и концентрации щелочного раствора; то же характерно и для анодного модифицированных до Au^* сплавов золота с медью.

8. Независимо от природы легирующего компонента (Cu ; Ag) и степени структурно-вакансионной разупорядоченности поверхностного слоя сплавного электрода, полученные в щелочных средах при разных потенциалах анодные хроноамперограммы могут быть спрямлены в тех же критериальных координатах, что и для чистого золота.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ и CRDF (США), грант VZ-010 (Программа «Фундаментальные исследования и высшее образование»).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Beden B., Cetin J., Kahyaogly D., Takky D., Lamy C. // J. Catalysis. 1987. V. 104. P. 37-46.
2. Bilgic S., Kabasakalogly M. // Chim. Acta Turc. 1985. V. 13. № 3. P. 419-432.
3. Kadirgan F., Bouhier-Charbonnier E., Lamy C., Leger J.M., Beden B. // J. Electroanal. Chem. 1990. V. 2986. № 1-2. P. 41-61.
4. Roy C.B., Nandi D.K., Rao K.B. // Indian J. Chem. 1985. V. 24A. P. 742-744.
5. Venkateswara R.K., Roy C.B. // Indian J. Chem. 1985. V. 24A. P. 820-824.
6. Parsons R., Vardernut T. // J. Electroanal. Chem. 1988. V. 257. № 1-2. P. 9-45.
7. Beltowska-Brzezinska M. // Electrochim. Acta. 1985. V. 30. № 9. P. 1193-1198.
8. Nishimura K., Machida K., Enyo M. // J. Electroanal. Chem. 1988. T. 251. № 1. P. 103-116.
9. Avramov-Ivic M.L., Anastasijevic N.A., Adzic R.R. // Electrochim. Acta. 1990. V. 35. № 4. P. 725-729.
10. Kortenaar M.V., Tessont C., Kolar Z.J., Weijde H. // J. Electrochem. Soc. 1999. V. 146. № 6. P. 2146-2155.
11. Ристич Н.М., Лачниевак Ч.М., Иокич А.М., Циπλαкидес Д., Якшич М.М. // Электрохимия. 1997. Т. 33. № 7. С. 777-789.
12. Popovic K.D., Markovic N.M., Tripkovic A.V., Adzic R.R. // J. Electroanal. Chem. 1991. V. 313. № 2. P. 181-199.
13. Vassilyev Yu. B., Khazova O.A., Nikolaeva N.N. // J. Electroanal. Chem. 1985. V. 196. № 1. P. 127-144.
14. Adzic R.R., Hsiao M.W., Yeager E.B. // J. Electroanal. Chem. 1989. V. № 3. 280. P. 475-485.
15. Castro Luna A.M., Mele M. F. L., Arvia A.J. // J. Electroanal. Chem. 1992. V. 323. № 1-2. P. 149-162.
16. Богдановская В.А. // Электрохимия. 1993. Т. 29. № 4. С. 441-447.
17. Баканина Ю.Н., Жукова Е.А., Абдулина И.Ф., Турова Е.Н., Будников Г.К. // Журнал общей химии. 2000. Т. 70. № 6. С. 897-900.
18. Сафронов А.Ю., Александрова Л.Р., Черных С.Г., Черняк А.С. // Электрохимия. 1991. Т. 27. № 5. С. 648-654.
19. Сафронов А.Ю., Тарасевич М.Р., Богдановская В.А., Черняк А.С. // Электрохимия. 1983. Т. 19. С. 421.
20. Appley A.J. Electrocatalysis. Compr. Treatise Electrochem. V. 7: N.-Y., London. 1983. P. 239.

21. Nishimura K., Machida K., Enyo M. // *J. Electroanal. Chem.* 1988. V. 251. № 1. P. 117-125.
22. Avramov-Ivic M., Adzic R.R. // *J. Electroanal. Chem.* 1988. V. 240. № 1-2. P. 161-169.
23. Parida G.R., Schell M. // *J. Phys. Chem.* 1991. V. 95. № 6. P. 2356-2361.
24. Adzic R.R., Avramov-Ivic M., Tripkovic A.V. // *Electrochim. Acta.* 1984. V. 29. № 10. P. 1353-1357.
25. Kortenaar M.V., Kolar Z.J., Pegoeccij J.J.M., Frenz G. // *J. Electrochem. Soc.* 2001. V. 148. № 8. P. E327-E335.
26. Larew L.A., Johuson D.S. // *J. Electroanal. Chem.* 1989. V. 262. № 1-2. P. 167-182.
27. Adzic R.R., Strbac S., Anastasijevic N.A. // *Mater. Chem. Phys.* 1989. V. 22. № 4. P. 349.
28. Conway B.E. // *Progr. Surf. Sci.* 1995. V. 49. № 4. P. 331.
29. Avramov-Ivic M., Adzic R.R. // *Bull. Soc. Chim. Belgrad.* 1983. V. 48. № 6. P. 357-364.
30. Strobac S., Adzic R.R. // *J. Electroanal. Chem.* 1996. V. 403. № 1. P. 169-181.
31. Spasojevic M.D., Adzic R.R., Despic A.R. // *J. Electroanal. Chem.* 1980. V. 109. № 1-3. P. 261.
32. Хазова О.А., Николаева Н.И. // *Итоги науки и техники. Электрохимия. М.: ВИНТИ. 1991. Т. 31. С. 203-240.*
33. Adzic R.R., Avramov-Ivic M. // *J. Electroanal. Chem.* 1982. V. 134. № 1. P. 177-180.
34. Schultze J.W., Velter K.J. // *J. Electroanal. Chem.* 1973. V. 44. № 1. P. 63.
35. Burke L.D., Cunnane V.J. // *J. Electrochem. Soc.* 1986. V. 133. № 8. P. 1657-1660.
36. Burke L.D., Lee B.H. // *J. Electroanal. Chem.* 1992. V. 330. № 1-2. P. 637-661.
37. Burke L.D., O'Sullivan J.F. // *Electrochim. Acta.* 1992. V. 37. № 4. P. 585-594.
38. Horanyi G. // *Electrochim. Acta.* 1991. V. 36. № 9. P. 1453-1463.
39. Маричев В.А. // *Электрохимия. 1999. Т. 35. № 4. С. 474-481.*
40. Cere S., de Sanchez S.R., Schifffrin J. // *J. Electroanal. Chem.* 1995. V. 386. № 1-2. P. 165.
41. Savinova E.R., Kraft P., Pettinger B., Doblhofer K. // *J. Electroanal. Chem.* 1997. V. 430. № 1-2. P. 47-56.
42. Elsner C.J., Salvarezza R.C., Arka A. // *J. Electrochim. Acta.* 1988. V. 33. № 12. P. 1735-1741.
43. Chan H.Y.H., Takoudis C.G., Weaver M.J. // *J. Phys. Chem. (B).* 1999. V. 103. № 3. P. 357.
44. Hartinger S., Pettinger B., Doblhofer K. // *J. Electroanal. Chem.* 1995. V. 397. № 1-2. P. 335-338.
45. Chan A., Lipkowski J. // *J. Phys. Chem. (B).* 1999. V. 103. № 4. P. 682.
46. Маричев В.А. // *Защита металлов. 2003. Т. 39. № 6. С. 565-582.*
47. Desilvestro J., Weaver M.J. // *J. Electroanal. Chem.* 1986. V. 209. № 2. P. 377-386.
48. Gao P., Patterson M.L., Tadayyoni M.A., Weaver M.J. // *Langmuir.* 1985. V. 1. № 1. P. 173.
49. Marichev V.A. // *Surf. Sci. Reports.* 2001. № 3/6. P. 51.
50. Hect D., Strehblow H.-H. // *J. Electroanal. Chem.* 1997. V. 440. № 1/2. P. 211.
51. Маричев В.А. // *Защита металлов. 2004. Т. 40. № 2. С. 184-201.*
52. Скундин А.М. // *Итоги науки и техники. Электрохимия. М.: ВИНТИ. 1979. Т. 15. С. 227-264.*
53. Скундин А.М. // *Итоги науки и техники. Электрохимия. М.: ВИНТИ. 1982. Т. 18. С. 228-263.*
54. Введенский А.В., Маршаков И.К., Стороженко В.Н. // *Электрохимия. 1994. Т. 30. № 4. С. 459-472.*
55. Ройтер В.А., Голодец Г.И. *Введение в теорию кинетики и катализа. Киев: Наукова думка. 1971. 184 с.*
56. Gileadi E., Conway B.J. In book: *Modern Aspects of Electrochemistry V./Ed. By J. O'H. Vokris, B.E. Conway, London: Buttezworhs. 1964. P. 392.*
57. Морозова Н.Б., Щельбыкина Г.Е., Введенский А.В. // *Электрохимия. 1999. Т. 35. № 3. С. 337-346.*
58. Введенский А.В., Анохина И.В., Маршаков И.К. // *Защита металлов. 1988. Т. 24. № 2. С. 179-182.*
59. Введенский А.В., Бобринская Е.В., Маршаков И.К., Стороженко В.Н. // *Защита металлов. 1993. Т. 29. № 4. С. 560-567.*
60. Введенский А.В., Маршаков И.К., Стороженко В.Н. // *Электрохимия. 1994. Т. 30. № 4. С. 459-472.*
61. Введенский А.В., Морозова Н.Б., Щельбыкина Г.Е. // *Электрохимия. 2002. Т. 38. № 4. С. 440-449.*
62. Введенский А.В. // *Электрохимия. 1991. Т. 27. № 2. С. 256-262.*
63. Vvedenskii A.V., Marshakov I.K. // *Electrochim. Acta.* 1991. V. 36. № 5/6. P. 905-910.
64. Щельбыкина Г.Е., Бобринская Е.В., Введенский А.В. // *Защита металлов. 1998. Т. 34. № 1. С. 11-14.*
65. Рогожников Н.А. // *Электрохимия. 1996. Т. 32. № 11. С. 1292-1297.*
66. *Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия. 1981. 486 с.*
67. Кузнецова Т.А., Флегель Е.Ф., Введенский А.В. // *Защита металлов. 2002. Т. 38. № 4. С. 379-386.*
68. Vvedenskii A.V., Grushevskaya S.N. // *Corrosion Sci.* 2003. V. 45. P. 2391-2413.
69. Введенский А.В., Грушевская С.Н. // *Защита металлов. 1999. Т. 35. № 4. С. 346-354.*