

## РАСЧЕТ КРИВЫХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ЕМКОСТИ ПРИ АДсорбЦИИ НАСЫЩЕННЫХ СПИРТОВ ИЗ НЕЙТРАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ НЕКОТОРЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2010 А. А. Попова, Л. Ж. Паланджянц

*Майкопский государственный технологический университет, ул. Первомайская 191, 385000 Майкоп, Россия*

Поступила в редакцию: 04.10 2010 г.

**Аннотация.** Рассмотрена возможность привлечения изотермы Парсонса к описанию зависимости дифференциальной емкости переходных металлов IV, V групп Периодической системы от потенциала при анодной поляризации в перхлоратных спиртовых средах. Проведен анализ адсорбционных параметров модели в системе  $Me/ROH + 0,1M LiClO_4$  ( $Me = Ti, Zr, V, Nb$ ;  $R = -CH_3; -C_2H_5; -C_3H_7; -C_4H_9$ ) в сравнении с изотермой Фрумкина, дополненной моделью Алексева-Попова — Колотыркина.

**Ключевые слова:** адсорбция, дифференциальная емкость, переходные металлы, спирты.

### ВВЕДЕНИЕ

Использование в электрохимической практике широко известного модельного подхода к строению двойного электрического слоя Грэма — Парсонса [1—3], отличающегося простотой изотермы и легкостью определения независимых переменных, необходимых для построения неравновесных кривых дифференциальной емкости, ограничено, в основном, ртутным электродом [4—6]. Для окисляющихся Fe, Ni, Ag, Au и их сплавов применительно к анодным процессам использованы изотермы Темкина, Конуэя — Гилеади в рамках модели квазиравновесной конкурирующей соадсорбции алифатического спирта и воды на энергетически неоднородной поверхности [7, 8].

Наибольшее соответствие экспериментальным данным как в случае ртутного электрода в системе  $(0,1M NaF + x M n-C_4H_9OH)$ , для которой рассмотрены закономерности специфической адсорбции ионов, в том числе и сопровождающейся частичным переносом заряда [9—11], так и в случае переходных металлов, анодно поляризуемых в системе  $(0,1M LiClO_4 + ROH, R = -CH_3; -C_2H_5; -C_3H_7; -C_4H_9)$  [12, 13], показала изотерма Фрумкина, дополненная моделью Алексева — Попова — Колотыркина (АПК).

Целью настоящей работы было проведение анализа возможности использования более простой системы уравнений Грэма — Парсонса для расчета

кривых дифференциальной емкости  $d$ -металлов в спиртовых перхлоратных средах и сравнение полученных результатов с рассмотренной ранее моделью на основе изотермы Фрумкина.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованию подвергали электроды из Ti (BT1-0), Zr (99,99%), V (99,99%), Nb (НБ-1), Та (Т4). Растворы готовили непосредственно перед опытом из предварительно высушенного при 120 °С перхлората лития «о.с.ч.» и алифатических спиртов: метанола, этанола, *n*-пропанола, *n*-бутанола (Merk), абсолютированных по методикам [14]. Подготовку электродов и измерения проводили в условиях деаэрации (Ar в течение 0,5—1 ч перед опытом) и вакуумирования.

Отсутствие воды в рабочем растворе контролировали с помощью газового хроматографа «Кристаллюкс — 4000» с детектором ДТП-1: газ-носитель гелий (скорость 30 мл/мин), ток моста ДТП 60 мА, насадочная колонка 1,8 м x 4 мм с полимерным сорбентом, объем пробы 0,5 мл. Обработка данных осуществлялась с помощью программы «Net Chrom».

Для импедансных измерений применяли мост переменного тока Р 5083 и потенциостат ПИ-50=1.1. Измерения проводили при частоте 1 кГц в стандартной термостатируемой электрохимической ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами. В качестве вспомогательного

электрода использовали платинированный платиновый электрод ( $S=20 \text{ см}^2$ ), электрод сравнения — насыщенный хлоридсеребряный электрод с пересчетом всех потенциалов на ст.в.э. Электролитический мостик заполняли насыщенным раствором RbCl в исследуемом растворителе для устранения диффузионного скачка потенциала на границе неводный раствор электролита — хлоридсеребряный электрод.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для построения кривых дифференциальной емкости в системе  $\text{RON} + 0,1\text{M LiClO}_4 / \text{Me}$  ( $\text{R} = -\text{CH}_3; -\text{C}_2\text{H}_5; -\text{C}_3\text{H}_7; -\text{C}_4\text{H}_9; \text{Me} = \text{Ti, Zr, V, Nb}$ ) использовали два модельных подхода.

В соответствии с моделью Парсонса (модель 1) уравнение изотермы имеет вид:

$$\ln \beta(E) + \ln c_1 = \ln \left( \frac{\theta}{1-\theta} \right) - a(E) \frac{\theta(2+n\theta-\theta)}{(1-n\theta-\theta)^2}, \quad (1)$$

Зависимости  $\beta(E)$  и  $a(E)$  описываются уравнениями:

$$\ln \beta(E) = \ln \beta_0 - n \frac{\Delta\sigma_0 + C_1 E (E_N - \frac{1}{2} E)}{RT\Gamma_m}, \quad (2)$$

$$a(E) = a_0 + n(n-1) \frac{\Delta\sigma_0 + C_1 E (E_N - \frac{1}{2} E)}{RT\Gamma_m}, \quad (3)$$

Выражение для дифференциальной емкости соответствует уравнению:

$$C = \frac{C_0(1-\theta) + nC_1\theta}{1+n\theta-\theta} + \frac{\frac{n^2(C_1(E-E_N)-q_0)^2}{RT\Gamma_m(1+n\theta-\theta)^4}}{\frac{1}{\theta(1-\theta)} - \frac{2a(E)}{(1-n\theta-\theta)^3}}, \quad (4)$$

где  $c$  — объемная концентрация органического вещества;  $\theta$  — степень заполнения им поверхности;  $\beta(E)$  — константа адсорбционного равновесия,  $a$  — безразмерный параметр межмолекулярного взаимодействия;  $n$  — безразмерный параметр, характеризующий переход от одной модели к другой;  $E$  — потенциал электрода;  $\beta_0$  — значение  $\beta$  при  $E_{q=0}$ ;  $a_0$  — значение параметра  $a$  при  $E_{q=0}$ ;  $C$  — дифференциальная емкость;  $C_1$  — значение равновесной дифференциальной емкости при  $\theta=1$ ;  $C_0$  — значение равновесной дифференциальной емкости при  $\theta=0$ ;  $E_N$  — сдвиг потенциала нулевого заряда при переходе от  $\theta=0$  к  $\theta=1$ ;  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура;  $\Gamma_m$  — предельная поверхностная концен-

трация органического вещества при  $\theta=1$ ;  $\Delta\sigma_0$  — величина двумерного давления ( $\Delta\sigma_0 = \int_0^E q_0 dE$ );  $q_0 = \int_0^E C_0 dE$  — заряд электрода в растворе фона при потенциале  $E$ .

Для вычисления параметра межмолекулярного взаимодействия задали параметры:  $a_0=0$ ,  $n=2$ ,  $C_0=0,2 \text{ мкФ} \cdot \text{м}^{-1}$ ,  $C_1=0,04 \text{ мкФ} \cdot \text{м}^{-1}$ ,  $RT\Gamma_m=0,01 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$  и определили вид зависимости  $a(E)$ :

$$a(E) = 16E^2 + 2,4E \quad (5)$$

Из уравнений (1) и (2), исключая  $\ln \beta$  (при  $\ln \beta_0 c_1 = 3,1$ ), получаем для соотношения  $\theta(E)$ :

$$\ln \frac{\theta}{1-\theta} + \frac{(1+4\theta^2)(16E^2 + 2,4E)}{(1+\theta)^2} - 3,1 = 0 \quad (6)$$

Уравнение (6) задает зависимость  $\theta(E)$  в неявном виде. Для построения графика  $\theta(E)$  воспользуемся приближением функции нормальной кривой  $y = D \exp(-\lambda(x-x_0)^2)$  по аналогии с подходом [12].

Для преодоления проблемы разрывов первого рода, возникающих в точках  $E_1 = -0,8 \text{ В}$  и  $E_n = +0,8 \text{ В}$ , соответствующих скачкообразному заполнению поверхности электрода адсорбируемым продуктом, представим нормальную кривую в виде:

$$\theta = 0,999 \exp(-0,5x^2). \quad (7)$$

На основании полученных данных в соответствии с обсуждаемой моделью построили график зависимости  $\theta(E)$  (рис. 1).

Модельная  $C, E$ -кривая в интервале  $E = -1,0 \dots +1,0 \text{ В}$  характеризуется наличием выраженного минимума в области  $E_{q=0}$  и резким увеличением  $C$

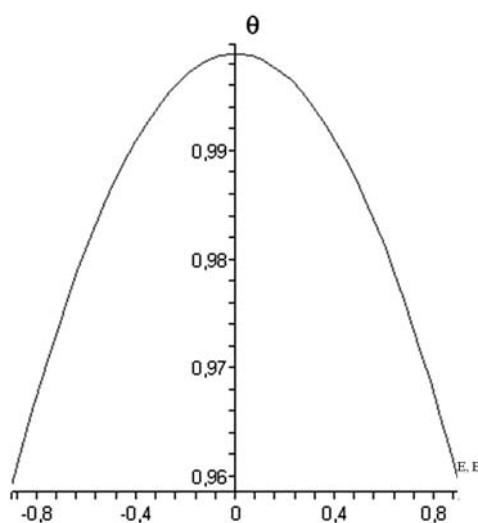


Рис. 1. Зависимость коэффициента заполнения поверхности от потенциала электрода в приближении нормальной кривой

при удалении от него, высоким сглаженным пиком десорбции, расширением области потенциалов адсорбции  $c/\sigma^*$  спирта (рис. 2, пунктир).

Значения параметров изотерм Парсона для титана, циркония, ванадия, ниобия представлены в табл. 1.

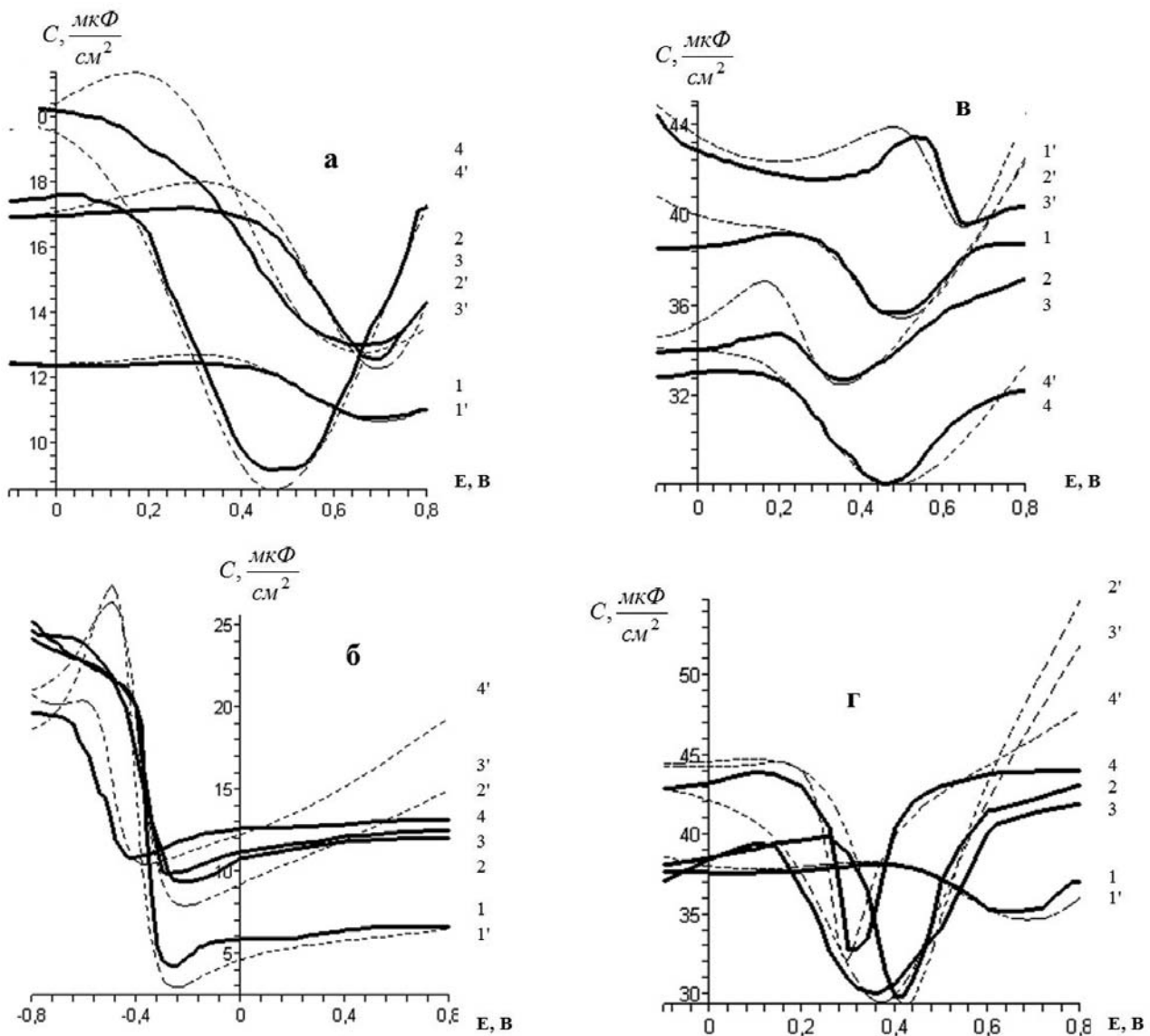
Наличие экстремальных точек на графике  $C$ ,  $E$ -зависимости соответствует экспериментальным данным, полученным для Ti, Zr, V, Nb в нейтральных спиртовых растворах.

Совпадение расчетных и опытных кривых максимально при потенциалах  $E \langle E_{q=0}$  в интервале  $E = 0,00 \dots +0,80$  В. По достижении потенциалов области адсорбционно-десорбционных максимумов наблюдается наибольшее отклонение теоретической кривой от экспериментальной для всех исследуемых металлов (рис. 2).

Второй модельный подход, основанный на изотерме Фрумкина, дополненный и развитый в модели Алексева — Попова — Колотыркина [15,16], а также в работах Дамаскина Б. Б. с сотр. [17, 18] (модель 2), для расчета дифференциальной емкости предлагает использование следующих уравнений:

$$B(\phi)c = \frac{\theta}{1-\theta} \exp[-2a(\phi)\theta], \quad (8)$$

$$\ln B = \ln B_0 - \frac{[S(\phi) + C_{\theta=1}\phi(\phi_N - \phi/2)]}{A + a_0 - a}, \quad (9)$$



**Рис. 2.** Кривые дифференциальной емкости для: а — титана; б — циркония; в — ванадия; г — ниобия в 0,1 М перхлоратных растворах спиртов: 1,1' — метанола; 2,2' — этанола; 3,3' — пропанола; 4,4' — бутанола (1—4 — экспериментальная кривая; 1'—4' — расчетная кривая по модели 1)

$$C = C_{\theta=0}(1-\theta) + C_{\theta=1}\theta - Aa''\theta(1-\theta) + \frac{[q_{\theta=0} - C_{\theta=1}(\phi - \phi_N) + Aa'(1-2\theta)]^2}{A} \times (10) \times \frac{\theta(1-\theta)}{1-2a\theta(1-\theta)},$$

Здесь  $C$  — объемная концентрация органического вещества;  $\theta$  — степень заполнения поверхности формирующимся продуктом адсорбции;  $B$  — константа адсорбционного равновесия;  $a$  — параметр межмолекулярного взаимодействия;  $\phi$  — потенциал электрода, отсчитанный от точки нулевого заряда в растворе фона;  $B_0$  — значение  $B$  при  $\phi=0$ ;  $a_0$  — значение  $a$  при  $\phi=0$ ;  $C$  — дифференциальная емкость;  $C_{\theta=1}$  — значение равновесной дифференциальной емкости при  $\theta=1$ ;  $C_{\theta=0}$  — значение равновесной дифференциальной емкости

при  $\theta=0$ ;  $S(\phi)$  — снижение пограничного натяжения в растворе фона от  $\phi=0$  до  $\phi$ ;  $\phi_N$  — сдвиг потенциала нулевого заряда при переходе от  $\theta=1$  к  $\theta=0$ ;  $A = RT\Gamma_m$ ;  $a' = da/d\phi$ ;  $a'' = d^2a/d\phi^2$ ;  $q_{\theta=0}$  — заряд электрода в растворе фона при потенциале  $\phi$ . В физический смысл  $\theta$  вкладывали представление о степени заполнения поверхности адсорбционным комплексом  $[MeOHR]^0$  при анодной поляризации металла в спиртовом растворе. Под  $\theta=1$  понимали формирование адсорбционного монослоя на поверхности электрода площадью  $1 \text{ см}^2$ .

Совпадение расчетных и экспериментальных  $C, E$ -кривых, отвечающих данной модели, рассмотрено в работе [12].

Уравнения модельных  $\theta(E)$ ,  $C(\theta, E)$ ,  $a(E)$ -зависимостей для изученных металлов в нейтральных спиртовых растворах приведены в табл. 2. Зависимость  $a(E)$  представляет собой квадратич-

**Таблица 1.** Значения параметров адсорбционных изотерм Парсонса для Ti, Zr, V, Nb в 0,1М перхлоратных растворах насыщенных спиртов при анодной поляризации

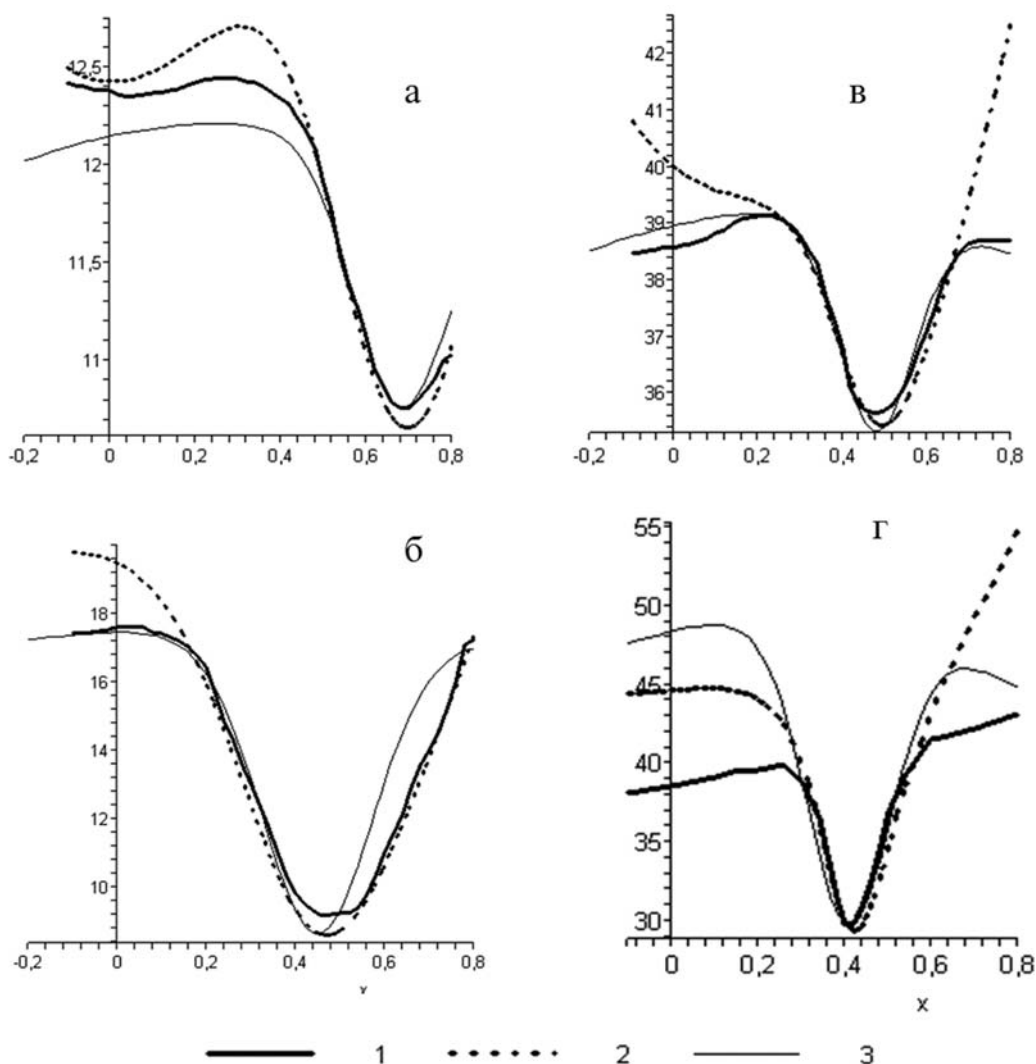
Металл	ROH	$C_{\theta=0}$ , мкФ/м <sup>2</sup>	$C_{\theta=1}$ , мкФ/м <sup>2</sup>	$\Gamma_m \cdot 10^{-16}$ , моль/л	$A \cdot 10^{-8}$ , Дж/см <sup>2</sup>	$E_N$ , В
Ti	MetOH	20,70	8,97	2,55	621	-1,00
	EtOH	24,19	10,66	1,01	246	-0,90
	PrOH	24,19	10,66	1,01	246	-0,95
	ButOH	18,88	7,68	2,63	64	-0,70
Zr	MetOH	7,32	2,88	3,45	84	0,38
	EtOH	19,52	7,68	1,05	256	0,32
	PrOH	19,52	7,68	1,05	256	0,32
	ButOH	25,65	10,08	2,67	651	0,56
V	MetOH	85,25	34,68	5,22	1272	-0,98
	EtOH	79,06	32,16	4,29	1045	-0,80
	PrOH	61,36	24,96	2,98	728	-0,84
	ButOH	70,80	28,80	4,92	1200	-0,62
Nb	MetOH	67,80	29,38	3,94	960	-1,0
	EtOH	67,85	27,60	0,94	230	-0,62
	PrOH	68,44	27,84	0,95	232	-0,55
	ButOH	77,29	31,44	1,18	288	-0,43

Таблица 2. Функции  $\theta(E)$ ,  $C(\theta, E)$ ,  $a(E)$  для систем Me, Oх/ROH+0,1M LiClO<sub>4</sub>

Me	ROH	$\theta(E)$	$C(\theta, E)$	$a(E)$
1	2	3	4	5
Ti	MetOH	$0,90 \exp(-(E-0,30)^2)$	$\frac{20,70(1-\theta)+2 \cdot 8,97\theta}{1+\theta} + \frac{4(8,97(E+1,0)-20,70E)^2}{621 \cdot 10^{-8}(1+\theta)^4} \left( \frac{1}{\theta(1-\theta)} - \frac{2(1,42E^2+0,11E)}{(1+\theta)^3} \right)$	$1,42E^2+0,11E$
	EtOH	$0,90 \exp(-(E-0,33)^2)$	$\frac{24,19(1-\theta)+2 \cdot 10,66\theta}{1+\theta} + \frac{4(10,66(E+0,90)-24,19E)^2}{246 \cdot 10^{-8}(1+\theta)^4} \left( \frac{1}{\theta(1-\theta)} - \frac{2(1,34E^2+0,12E)}{(1+\theta)^3} \right)$	$1,34E^2+0,12E$
	PrOH	$0,908 \exp(-(E-0,23)^2)$	$\frac{24,19(1-\theta)+2 \cdot 10,66\theta}{1+\theta} + \frac{4(10,66(E+0,95)-24,19E)^2}{246 \cdot 10^{-8}(1+\theta)^4} \left( \frac{1}{\theta(1-\theta)} - \frac{2(1,34E^2+0,12E)}{(1+\theta)^3} \right)$	$1,36E^2+0,12E$
	ButOH	$0,90 \exp(-(E-0,24)^2)$	$\frac{18,88(1-\theta)+2 \cdot 7,68\theta}{1+\theta} + \frac{4(7,68(E+0,70)-18,88E)^2}{64 \cdot 10^{-8}(1+\theta)^4} \left( \frac{1}{\theta(1-\theta)} - \frac{2(1,38E^2+0,11E)}{(1+\theta)^3} \right)$	$1,38E^2+0,11E$
Zr	MetOH	$0,90 \exp(-(E-0,30)^2)$	$\frac{7,32(1-\theta)+2 \cdot 2,88\theta}{1+\theta} + \frac{4(2,88(E-0,38)-7,32E)^2}{84 \cdot 10^{-8}(1+\theta)^4} \left( \frac{1}{\theta(1-\theta)} - \frac{2(1,56E^2+0,25E)}{(1+\theta)^3} \right)$	$1,56E^2+0,25E$
	EtOH	$0,90 \exp(-(E-0,33)^2)$	$\frac{19,52(1-\theta)+2 \cdot 7,68\theta}{1+\theta} + \frac{4(7,68(E-0,32)-19,52E)^2}{256 \cdot 10^{-8}(1+\theta)^4} \left( \frac{1}{\theta(1-\theta)} - \frac{2(1,5E^2+0,25E)}{(1+\theta)^3} \right)$	$1,5E^2+0,25E$
	PrOH	$0,908 \exp(-(E-0,23)^2)$	$\frac{19,52(1-\theta)+2 \cdot 7,68\theta}{1+\theta} + \frac{4(7,68(E-0,32)-19,52E)^2}{256 \cdot 10^{-8}(1+\theta)^4} \left( \frac{1}{\theta(1-\theta)} - \frac{2(1,5E^2+0,25E)}{(1+\theta)^3} \right)$	$1,5E^2+0,25E$
	ButOH		$\frac{25,65(1-\theta)+2 \cdot 10,08\theta}{1+\theta} + \frac{4(10,08(E-0,56)-25,65E)^2}{651 \cdot 10^{-8}(1+\theta)^4} \left( \frac{1}{\theta(1-\theta)} - \frac{2(1,58E^2+0,25E)}{(1+\theta)^3} \right)$	$1,58E^2+0,25E$

Продолжение таблицы 2

V	MetOH	$0,918 \exp(-(E-0,338)^2)$	$\frac{85,25(1-\theta) + 2 \cdot 34,68\theta}{1+\theta} + \frac{4(34,68E + 0,98) - 85,25E)^2}{1272 \cdot 10^{-8}(1+\theta)^4} \left( \frac{1}{\theta(1-\theta)} - \frac{2(1,24E^2 + 0,12E)}{(1+\theta)^3} \right)$	$1,24E^2 + 0,12E$
	EtOH	$0,935 \exp(-(E-0,25)^2)$	$\frac{79,06(1-\theta) + 2 \cdot 32,16\theta}{1+\theta} + \frac{4(32,16(E + 0,80) - 79,06E)^2}{246 \cdot 10^{-8}(1+\theta)^4} \left( \frac{1}{\theta(1-\theta)} - \frac{2(1,30E^2 + 0,12E)}{(1+\theta)^3} \right)$	$1,30E^2 + 0,12E$
	PrOH	$0,93 \exp(-(E-0,20)^2)$	$\frac{61,36(1-\theta) + 2 \cdot 24,96\theta}{1+\theta} + \frac{4(24,96(E + 0,84) - 24,96E)^2}{728 \cdot 10^{-8}(1+\theta)^4} \left( \frac{1}{\theta(1-\theta)} - \frac{2(1,24E^2 + 0,11E)}{(1+\theta)^3} \right)$	$1,24E^2 + 0,11E$
	ButOH	$0,94 \exp(-(x-0,04)^2)$	$\frac{70,80(1-\theta) + 2 \cdot 28,80\theta}{1+\theta} + \frac{4(28,80(E + 0,62) - 70,80E)^2}{1200 \cdot 10^{-8}(1+\theta)^4} \left( \frac{1}{\theta(1-\theta)} - \frac{2(0,01E^2 + 1,34E)}{(1+\theta)^3} \right)$	$0,01E^2 + 1,34E$
Nb	MetOH	$0,9045 \exp(-(E-0,305)^2)$	$\frac{67,80(1-\theta) + 2 \cdot 29,38\theta}{1+\theta} + \frac{4(29,38(E + 1,0) - 67,80E)^2}{960 \cdot 10^{-8}(1+\theta)^4} \left( \frac{1}{\theta(1-\theta)} - \frac{2(1,46E^2 + 0,7E)}{(1+\theta)^3} \right)$	$1,46E^2 + 0,7E$
	EtOH	$0,952 \exp(-(E-0,23)^2)$	$\frac{67,85(1-\theta) + 2 \cdot 27,60\theta}{1+\theta} + \frac{4(27,60(E + 0,62) - 67,85E)^2}{230 \cdot 10^{-8}(1+\theta)^4} \left( \frac{1}{\theta(1-\theta)} - \frac{2(1,38E^2 + 0,11E)}{(1+\theta)^3} \right)$	$1,38E^2 + 0,11E$
	PrOH	$0,948 \exp(-(E-0,21)^2)$	$\frac{68,44(1-\theta) + 2 \cdot 27,84\theta}{1+\theta} + \frac{4(27,84(E + 0,55) - 68,44E)^2}{232 \cdot 10^{-8}(1+\theta)^4} \left( \frac{1}{\theta(1-\theta)} - \frac{2(1,38E^2 + 0,11E)}{(1+\theta)^3} \right)$	$1,38E^2 + 0,11E$
	ButOH	$0,98 \exp(-(x-0,205)^2)$	$\frac{77,29(1-\theta) + 2 \cdot 31,44\theta}{1+\theta} + \frac{4(31,44(E + 0,43) - 77,29E)^2}{288 \cdot 10^{-8}(1+\theta)^4} \left( \frac{1}{\theta(1-\theta)} - \frac{2(0,80E^2 + 0,11E)}{(1+\theta)^3} \right)$	$0,80E^2 + 0,11E$



**Рис. 3.** Кривые дифференциальной емкости для *d*-металлов IV, V групп Периодической системы в 0,1 М перхлоратных растворах насыщенных спиртов: 1 — экспериментальная кривая; 2 — расчетная кривая по модели 1; 3 — расчетная кривая по модели 2 в системах: *a* — Ti / 0,1M LiClO<sub>4</sub> + MetOH; *б* — Ti / 0,1M LiClO<sub>4</sub> + ButOH; *в* — V / 0,1M LiClO<sub>4</sub> + EtOH; *г* — Nb / 0,1M LiClO<sub>4</sub> + EtOH

ную функцию с положительным коэффициентом при квадрате потенциала. Вид зависимости  $a(E)$  определяет количество и форму пиков на кривых дифференциальной емкости. При сравнении графика дифференциальной емкости с экспериментальной  $C, E$ -кривой необходимо учитывать числовой интервал, на котором меняется параметр  $a$ , и, соответственно, меняются коэффициенты квадратичной функции. В этом смысле существует некоторая неоднозначность выбора параметров  $C_{\theta=0}, C_{\theta=1}, A$ , при которых модельная кривая дифференциальной емкости сохраняет свои экстремумы.

Так, например, для системы Ti, Ox/MetOH + 0,1M LiClO<sub>4</sub> параметр  $a$  задается формулой  $1,42E^2 + 0,11E$ ,

хотя вид кривой сохраняется в интервале  $0 \dots 1,46$  для старшего коэффициента при  $E$  и в интервале  $-6,4 \dots 0,15$  для второго коэффициента. Свободный член квадратичной функции равен нулю для всех рассматриваемых случаев.

Сравнительный анализ соответствия экспериментальным  $C, E$ -кривым теоретических кривых, построенных по моделям 1 и 2, показывает, что максимальное совпадение теоретических и экспериментальных кривых наблюдается при потенциалах  $E \langle E_{q=0}$ . С приближением к экстремальным точкам  $C, E$ -зависимостей в области  $E_{q=1}$  и десорбционных пиков модельные кривые отклоняются от экспериментальных значений. При этом отклонение значительнее для модели Парсонса (1) (рис. 3).



Подобное поведение кривых можно объяснить более полным учетом специфического взаимодействия молекул спирта с поверхностью металла в случае описания адсорбции органического вещества изотермой Фрумкина на основе модельного подхода Алексеева — Попова — Колотыркина.

Вместе с тем, использование модельного подхода на основе изотермы Парсонса возможно для описания кривых дифференциальной емкости в значительном интервале анодных потенциалов  $E \langle E_{q=0}$ .

### ВЫВОДЫ

1. Использование приближения Грэма — Парсонса для расчета кривых дифференциальной емкости переходных металлов IV, V групп Периодической системы в неводных перхлоратных растворах насыщенных спиртов целесообразно для предварительной модельной оценки механизмов анодного поведения металлов при потенциалах  $E \langle E_{q=0}$ , не достигающих области пиков десорбции, в силу более простого определения независимых переменных.

2. Более корректное описание экспериментальных кривых дифференциальной емкости в исследованных системах достигается с помощью модельного подхода АПК на основе изотермы Фрумкина, учитывающего специфические взаимодействия адсорбирующихся веществ с поверхностью электрода.

3. В общем случае, вид кривых дифференциальной емкости, количество и форму пиков определяет функция  $a(E)$  и ее зависимость от параметров  $C_{\theta=0}$ ,  $C_{\theta=1}$ ,  $A$ .

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Graham D. C.* // *Z. Electrochem.* 1955. V. 59. № 4. S. 740.

2. *Garnish J., Parsons R.* // *Trans. Faraday Soc.* 1967. V. 63. № 7. P. 1754.

3. *Baygh L. M., Parsons R.* Simultaneous specific adsorption of two ionic species quandidium chloride at the mercury-water interface // *J. Electroanal. Chem.* 1975. V. 58. № 1. P. 229.

4. *Графов Б. М., Дамаскин Б. Б.* // *Электрохимия.* 1994. Т.30. № 12. С. 1413.

5. *Дамаскин Б. Б.* // *Электрохимия.* 2002. Т. 38. № 4. С. 387.

6. *Nikitas P.* // *Electrochim. Acta.* 1996. V. 41. № 14. P. 2159.

7. *Введенский А. В., Бобринская Е. В.* // *Электрохимия.* 2002. Т. 38. № 11. С. 1305.

8. *Введенский А. В., Бобринская Е. В., Карташова Т. В.* // *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2006. Т. 8. № 4. С. 264.

9. *Дамаскин Б. Б., Батурина О. А.* // *Электрохимия.* 1995. Т. 31. № 2. С.110.

10. *Дамаскин Б. Б., Батурина О. А.* // *Электрохимия.* 2000. Т. 36. № 11. С. 1319.

11. *Вачева В. Ц., Дамаскин Б. Б., Кашиева М. К.* // *Электрохимия.* 1995. Т. 31. № 8. С. 848.

12. *Попова А. А., Паланджянц Л. Ж.* // *Коррозия: материалы, защита.* 2009. № 2. С. 41.

13. *Попова А. А., Паланджянц Л. Ж.* // *Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки.* 2008. № 2. С. 67.

14. *Гордон А., Форд Р.* *Спутник химика.* М.: Мир, 1976. 541 с.

15. *Фрумкин А. Н.* *Потенциалы нулевого заряда.* М.: Наука, 1979. 260 с.

16. *Алексеев Ю. В., Попов Ю. А., Колотыркин Я. М.* // *Электрохимия.* 1976. Т. 12. № 6. С. 907.

17. *Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Батраков В. В.* *Адсорбция органических соединений на электродах.* М.: Наука, 1968. 336 с.

18. *Сафонов В. В., Дамаскин Б. Б.* // *Электрохимия.* 2000. Т. 36. № 1. С. 12.

*Попова Ангелина Алексеевна* — к.х.н., доцент, заведующая кафедрой физической и коллоидной химии Майкопского государственного технологического университета; тел.: (8772) 523217, e-mail: ang.popova@gmail.com

*Паланджянц Левон Жирайрович* — к. ф.-мат. н., доцент кафедры математики Майкопского государственного технологического университета; тел.: (8772) 52321

*Popova Angelina A.* — PhD (chemistry), senior lecturer, chief of physical and colloid chemistry department, Maykop State Technological University; tel.: (8772) 523217, e-mail: ang.popova@gmail.com

*Palanjanz Levon J.* — PhD (physical and mathematical sciences), a senior lecturer, faculty of mathematics, Maykop State Technological University; tel.: (8772) 523217