

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.651

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11809>**Выделение парциальных сопряженных процессов анодного окисления ОН-иона на золоте сочетанием метода графо-кинетического анализа и данных линейной вольтамперометрии**

И. Д. Зарцын, А. В. Введенский, Е. В. Бобринская✉, О. А. Козадеров

ФГБОУ ВО Воронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация**Аннотация**

Наличие нескольких взаимосвязанных электрохимических процессов, протекающих на поверхности электрода, строго говоря, не позволяет использовать принцип независимого протекания реакций. Зачастую парциальные реакции сложного многостадийного электрохимического процесса сопряжены как через общие интермедиаты, так и за счет конкурирующей адсорбции электроактивных частиц. Наличие сопряжения приводит либо к изменению потенциала, при котором становится возможен соответствующий электрохимический процесс, либо к изменению скорости парциальных процессов. Последнее носит название кинетического сопряжения. Это не позволяет рассчитать скорость каждой парциальной реакции просто как разность между плотностью тока целевого и фоновых процессов. Для установления кинетических закономерностей подобных процессов может быть использован метод кинетических диаграмм. В настоящей работе показано, что данный метод применим не только при анализе сопряженных электрохимических процессов разного типа, но может быть использован и в ходе получения парциальных токов стадий отдельной сложной электродной реакции, протекающей в фоновом растворе. В качестве примера рассмотрены варианты кинетического моделирования суммарной вольтамперограммы анодного процесса на Au-электроде в водной щелочной среде в режиме линейного изменения потенциала.

Рассчитаны стационарные степени заполнения поверхности золота различными поверхностно-активными формами кислорода в зависимости от потенциала электрода. Установлено, что изменение концентрации ОН⁻-ионов сказывается в основном на области потенциалов их адсорбции. Проведен детальный анализ стационарных парциальных анодных процессов в системе Au|ОН⁻, H₂O, расчетным путем определена форма общей стационарной вольтамперограммы. Последняя качественно согласуется с экспериментальной поляризационной зависимостью.

Показано, что вид расчетных поляризационных зависимостей определяется степенью обратимости отдельных стадий и скоростью их протекания. Подобный анализ необходим не только для детализации схемы самой фоновой анодной реакции на золоте в щелочном растворе, но и в плане последующего кинетического описания процесса электроокисления органических веществ на золотом электроде.

Ключевые слова: электродные процессы, сопряжение, графо-кинетический анализ, адсорбция, вольтамперометрия

Источник финансирования: Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2022-2024 годы, проект № FZGU-2022-0003.

Для цитирования: Зарцын И. Д., Введенский А. В., Бобринская Е. В., Козадеров О. А. Выделение парциальных сопряженных процессов анодного окисления ОН-иона на золоте сочетанием метода графо-кинетического анализа и данных линейной вольтамперометрии. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(1): 55–67. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11809>

For citation: Zartsyn I. D., Vvedenskii A. V., Bobrinskaya E. V., Kozaderov O. A. Isolation of partial coupled processes of anodic oxidation of OH⁻ ion on gold using a combination of a graph-kinetic analysis method and linear voltammetry data. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(1): 55–67. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11809>

✉ Бобринская Елена Валерьевна, e-mail: elena173.68@mail.ru

© Зарцын И. Д., Введенский А. В., Бобринская Е. В., Козадеров О. А., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Если на поверхности электрода одновременно протекает несколько многостадийных реакций, причем в одной и той же области потенциалов и с сопоставимыми скоростями, то парциальные реакции, вообще говоря, не являются независимыми. Обычно они взаимосвязаны (сопряжены) не только через общие интермедиаты, но и за счет конкуренции разных электроактивных частиц за адсорбционные центры.

Наличие сопряжения обеспечивает возможность переноса свободной энергии электродной системы между парциальными реакциями, благодаря чему некоторые из них приобретают способность протекать при потенциалах более отрицательных, чем соответствующие равновесные – эффект т. н. термодинамического сопряжения [1]. Чаще, однако, меняется только скорость каждого из парциальных процессов, соответственно говорят о кинетическом сопряжении [2, 3].

Проблема сопряженных реакций прежде всего связана с задачей нахождения реальных парциальных скоростей, а значит, с установлением кинетики. Действительно, в простейшем случае на электроде протекает лишь два взаимосвязанных процесса – целевой (1) и фоновый (2), причем оба в недиффузионном режиме. Если i_1 и i_2 – истинные парциальные скорости каждого, т. е. полученные с учетом эффектов сопряжения, то $i = i_1 + i_2$. Здесь i – ток, измеряемый во внешней цепи поляризации; характер его изменения во времени для последующего рассмотрения не принципиален.

Зачастую в качестве i_2 используют $i_2^{\text{фон}}$ – ток, определяемый в той же области потенциалов, но в фоновом, а не в рабочем электролите, содержащем электрохимически активный реагент. Однако из-за эффектов сопряжения $i_2 \neq i_2^{\text{фон}}$, а потому значения i , чаще всего, определяются с заметной погрешностью.

Типичным примером могут служить процессы анодного окисления органических веществ на металлических электродах, также способных анодно окисляться в ходе поляризации. Зачастую области потенциалов адсорбции и электрохимической активности органических веществ и металлической подложки перекрываются, что предопределяет потенциальную возможность взаимовлияния парциальных электродных процессов [4–7]. В данной ситуации весьма полезным является метод графо-кинетического анализа [8–11], в рамках которого многостадийный химический процесс представляется в виде со-

вокупности взаимосвязанных циклов (графов). Из-за отсутствия сколь-либо значимых внутренних ограничений метод приложим и к электрохимическим реакциям, совместно протекающим на электроде.

Особую роль такой анализ играет при изучении многостадийных электрохимических процессов с участием металлов и сплавов в присутствии поверхностно-активных органических добавок различной природы. Знание закономерностей взаимовлияния парциальных электродных процессов в таких системах позволяет не только теоретически описать сложные процессы с участием компонентов раствора электролита, но и обоснованно сформулировать технологические принципы получения продуктов электрохимического превращения (включая анодное окисление органических добавок и катодное осаждение металлов и сплавов) с заданными свойствами и составом.

Последовательно рассматривая альтернативные кинетические ситуации, различающиеся природой интермедиатов, допущением о природе лимитирующей стадии, либо учитывающие наличие нескольких стадий с сопоставимыми скоростями протекания, расчетным путем можно получить истинные парциальные токи, а их суммированием – общую i, E -зависимость. Последняя, собственно, и сопоставляется с опытной вольтамперограммой (ВАГ), позволяя не только оценить комплекс равновесных и кинетических характеристик отдельных стадий, но и сделать заключение о предположительной схеме реакции. Следует иметь в виду, что техника графо-кинетического анализа, причем в полном объеме, вполне может быть использована и при интерпретации результатов изучения отдельных электродных реакций.

Такие реакции, как правило, являются сложными и включают стадии адсорбции, переноса заряда, гетерогенных химических превращений интермедиатов и т. д. В соответствии с предполагаемой кинетической схемой общего электродного процесса его элементарные стадии последовательно сменяют друг друга по мере изменения потенциала.

С другой стороны, индивидуальную многостадийную электродную брутто-реакцию можно трактовать только формально, как совокупность «параллельно» текущих элементарных процессов, каждый из которых отвечает отдельной стадии, но реализуется теперь во всей области потенциалов. Тот факт, что в определенном интер-

вале значений потенциала (E) скорости элементарных процессов, условно рассматриваемых в качестве парциальных, практически нулевые, при таком подходе не принципиален. Гораздо важнее, что появляется возможность выявить парциальные токи отдельных стадий, суммировать их, а результат сопоставить с экспериментом, что обычно и лежит в основе уточнения общей реакционной схемы и выявления кинетических особенностей сложной реакции.

Отметим, наконец, что графо-кинетический анализ изначально предполагает стационарное течение сложной реакции, что обычно характерно для гомогенных химических процессов. Однако гетерогенные электродные реакции, в частности, изучаемые методом линейной вольтамперометрии, когда потенциал меняется со скоростью $v = \frac{dE}{dt}$, как правило, нестационарны.

Предметом рассмотрения в данной работе является электродный процесс, протекающий в широкой области анодных потенциалов на поликристаллическом Au-электроде в деаэрированном водном щелочном растворе. Основные задачи исследования таковы:

- расчетным путем, используя метод графо-кинетического моделирования, найти стационарные степени заполнения поверхности золота исходным веществом, интермедиатами и продуктами реакции анодного окисления ОН-ионов в щелочной среде;

- вычислить стационарные парциальные, а также суммарный анодный ток данного процесса;

- сравнить расчетные и экспериментальные значения ряда основных кинетических па-

раметров анодной брутто-реакции в системе Au|OH⁻, H₂O;

- оценить корректность процедуры сопоставления полной расчетной с экспериментальной вольтамперограммой, снятой при конечной скорости изменения потенциала $v = \frac{dE}{dt}$.

2. Расчетная процедура

2.1. Выбор реакционной схемы

Согласно данным [7], на анодной ветви циклической i, E -зависимости, полученной в системе Au|OH⁻, H₂O, можно выделить четыре основных максимума тока – A1, A2, A3 и A4 (рис. 1). Поскольку закономерности катодных процессов в данной работе не рассматриваются, область катодных токов здесь, как и повсюду далее, не представлена; потенциалы приведены относительно ст. в. э.

С ростом v происходит увеличение амплитуды всех пиков тока, потенциалы максимумов A1 и A2 не меняются, а максимумов A3–A4 смещаются в область более положительных значений. Это, как и иные данные [12–20], свидетельствует о многостадийности анодного процесса в системе Au|OH⁻, H₂O. Последний, несомненно, протекает через стадию хемосорбции гидроксид-аниона, причем скорее всего с частичным переносом заряда, и сопровождается последовательным образованием моно- и бирадикальных форм адсорбированного атомарного кислорода. Возможная схема реакции, причем в достаточно упрощенном виде, такова:

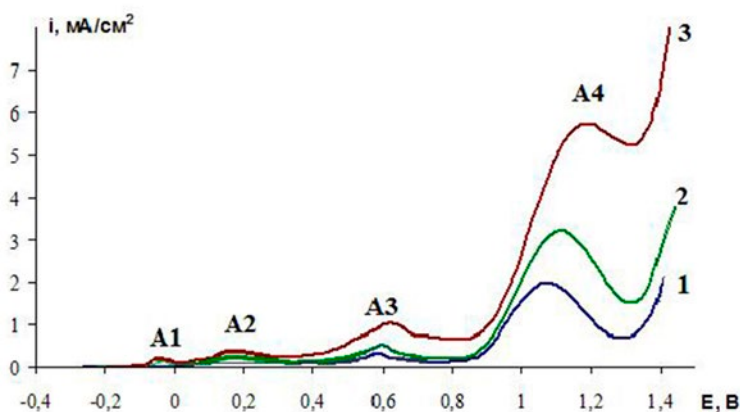
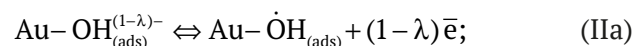
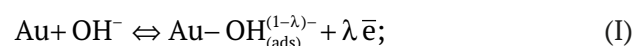
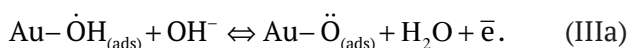
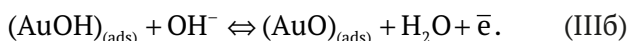
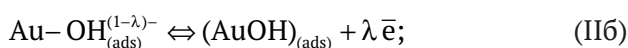


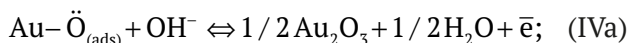
Рис. 1. Анодные ветви ВАГ, экспериментально полученные на гладком золотом электроде в 0.1 М растворе NaOH при $v = 0.04$ (1); 0.1 (2) и 0.6 (3) В/с [7]



Здесь λ – степень частичного переноса заряда с адсорбированной частицы, имеющей заряд $z = 1$ на металл; в итоге $z_{\text{ads}} = 1 - \lambda$ [21]. Считается [22–24], что ион-радикальное состояние стабилизировано за счет перекрывания $6s$ - и sp^3 – АО для Au и OH^- соответственно. Как альтернатива, обсуждается [4, 25–32] и возможность появления на поверхности 2D-соединений Au(I) и Au(II) в процессах типа:



Формирование фазового оксида Au(III) при достаточно высоких потенциалах, несомненно, является итогом ряда последовательно текущих электрохимических, химических и кристаллизационных стадий. В брутто-форме соответствующая реакция может быть представлена, как процесс с участием $\text{Au}-\ddot{\text{O}}_{(\text{ads})}$ или же $(\text{AuO})_{\text{ads}}$:



Не исключено и образование метастабильных фаз – $\text{Au}(\text{OH})_3$ или $\gamma\text{-AuOOH}$, с их последующей дегидратацией; более детально эти вопросы рассмотрены в [30].

Выбор между альтернативными маршрутами анодного формирования Au_2O_3 – через стадии (IIa), (IIIa) и (IVa), либо (IIб), (IIIб) и (IVб), прежде всего должен базироваться на информации о физической природе интермедиатов, которая обычно отсутствует. Тем самым фактически остается открытым вопрос о характере перераспределения электронной плотности в системе $\text{Au}|\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$, а именно «перетекания» ее с кислорода гидроксид-иона на металл – стадии (IIa) и (IIIa), или же обратно с металла на кислород – стадии (IIб) и (IIIб). Результаты квантово-химического моделирования [23], тем не менее, свидетельствуют в пользу первого сценария. Поэтому далее на этапе построения графов за интермедиаты гетерогенных процессов окисления OH^- в водной среде принимали именно $\ddot{\text{O}}\text{H}$ и $\ddot{\text{O}}$.

Область потенциалов анодного выделения молекулярного кислорода, дополнительно осложняющего оксидообразование на золоте в щелочной среде, в работе не рассматривали.

2.2. Исходные кинетические соотношения

Примем, что на поверхности золота изначально имеются активные адсорбционные центры лишь одного типа, количество которых Γ , выраженное в моль/см², не только постоянно, но и существенно меньше числа атомов металла. Последнее позволяет игнорировать, хотя и в первом приближении, эффекты латерального взаимодействия между частицами адсорбата, а значит использовать в анализе модель изотермы Ленгмюра.

Пусть Γ_i и Γ_j – число активных центров поверхности, также в моль/см², занимаемых частицами i -го и j -го типов, а Γ – общая поверхностная концентрация таких центров соответственно. Изменение состояния активного центра в процессе типа $i \Leftrightarrow j$ может быть связано не только с окислением/восстановлением частиц, но и с их адсорбцией/десорбцией. Каждый из этих процессов трактуется как кинетически обратимая реакция первого порядка, скорость которой:

$$v_{ij} = k_{ij}\Gamma_i - k_{ji}\Gamma_j = \Gamma(k_{ij}\Theta_i - k_{ji}\Theta_j). \quad (1)$$

Здесь k_{ij} и k_{ji} – формальные константы скоростей, размерности которых с⁻¹, а Θ_i и Θ_j – доли адсорбционных центров поверхности, занимаемых соответственно реагентами и продуктами. Полагаем, что диффузионные затруднения по всем типам частиц отсутствуют; особенности строения двойного электрического слоя и их влияние на k_{ij} и k_{ji} , в явном виде не учитываем.

Текущее заполнение адсорбционных центров предполагается стационарным. В этом приближении

$$\sum_i k_{ij}\Theta_i = \sum_j k_{ji}\Theta_j, \quad (2)$$

фактически представляя т. н. стационарную кинетическую изотерму адсорбции, причем

$$\sum_i \Theta_i + \sum_j \Theta_j = 1. \quad (3)$$

Поскольку в данном случае $k_{ij} = k_{ij}^0 c_i^v$, а $k_{ji} = k_{ji}^0 c_j^v$, то концентрационная константа адсорбционного равновесия $K_{ij} = k_{ij} / k_{ji} = K_{ij}^0 (c_i^v / c_j^v)$. Здесь $K_{ij}^0 = k_{ij}^0 / k_{ji}^0$ – стандартная константа равновесия, а c^v – объемная молярная концентрация, выраженная в моль/см³.

С учетом возможности частичного переноса заряда, константы скоростей адсорбционных стадий с участием однозарядных анионов таковы:

$$k_{ij} = k_{ij}^0(E^0)c_i^v \exp[\lambda\beta F(E - E^0)/RT]; \quad 4a$$

$$k_{ji} = k_{ji}^0(E^0)c_j^v \exp[-\lambda\alpha F(E - E^0)/RT], \quad 4b$$

тогда как для электрохимических стадий:

$$k_{ij} = k_{ij}^0(E^0)c_i^v \exp[(1 - \lambda)\beta F(E - E^0)/RT]; \quad 5a$$

$$k_{ji} = k_{ji}^0(E^0)c_j^v \exp[-(1 - \lambda)\alpha F(E - E^0)/RT]. \quad 5b$$

Здесь E и E^0 – текущий и стандартный для данной реакции электродные потенциалы; α и β соответственно катодный и анодный коэффициенты переноса заряда; везде далее $\alpha = \beta = 0.5$. Если же адсорбция заряженной частицы не сопровождается перераспределением электронной плотности, а значит $\lambda = 0$, то влияние E на константы скоростей адсорбционных процессов в уравнениях (4a) и (4b) исчезает, а формулы (5a) и (5b) принимают обычный вид. Ясно, что в общем случае значения K_{ij} , K_{ji} также зависят от потенциала, хотя и в разной степени.

3. Анализ кинетических диаграмм

3.3. Стационарный режим реакции

Следуя методике анализа, предложенной в [8–11] и детализированной для электродных реакций в [2, 3], построена кинетическая диаграмма анодного процесса на Au-электроде в фоновом щелочном электролите (рис. 2). За исходное состояние (1) принят активный центр поверхности золота, изначально занятый молекулой воды; вершины графа (2), (3), (4) и (5) отвечают последовательному образованию $\text{Au}-\text{OH}_{\text{ads}}^-$, $\text{Au}-\dot{\text{O}}\text{H}_{\text{ads}}$, $\text{Au}-\ddot{\text{O}}_{\text{ads}}$ и Au_2O_3 . Каждому из этих процессов, представленных ранее как (I), (IIa), (IIIa) и (IVa), отвечает соответствующее ребро графа. Заполнение поверхности определенным адсорбатом равно соответственно $\Theta_1, \Theta_2,$

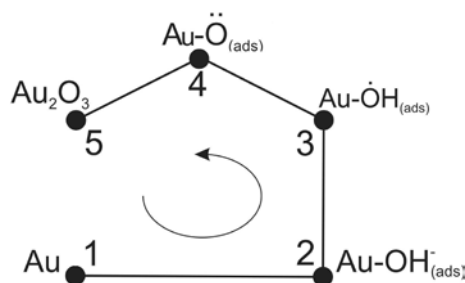
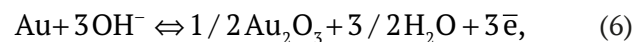


Рис. 2. Кинетическая диаграмма адсорбционных и электрохимических процессов, протекающих на Au-электроде в щелочной среде в области потенциалов, предшествующих анодному выделению молекулярного кислорода

Θ_3, Θ_4 и Θ_5 ; положительным считается обход цикла против часовой стрелки. Кинетически обратимая брутто-реакция:



представляя сумму стадий (I), (IIa), (IIIa) и (IVa), протекает со скоростью:

$$i_{15} = 3F(k_{15}\Theta_1 - k_{51}\Theta_5). \quad (7)$$

Детальное математическое обоснование метода графо-кинетического анализа детально изложено в [34] и в рамках данной работы не приводится.

На первом этапе рассмотрения найдены стационарные степени заполнения поверхности частицами адсорбата:

$$\Theta_1 = \frac{1}{1 + K_{12} + K_{12}K_{25} + K_{12}K_{25}K_{34} + K_{12}K_{25}K_{34}K_{45}}; \quad (8)$$

$$\Theta_2 = \frac{1}{1 + K_{21} + K_{23} + K_{23}K_{34} + K_{23}K_{34}K_{45}}; \quad (9)$$

$$\Theta_3 = \frac{1}{1 + K_{21}K_{32} + K_{32} + K_{34} + K_{34}K_{45}}; \quad (10)$$

$$\Theta_4 = \frac{1}{1 + K_{21}K_{32}K_{43} + K_{32}K_{43} + K_{43} + K_{45}}; \quad (11)$$

$$\Theta_5 = \frac{1}{1 + K_{21}K_{32}K_{43}K_{54} + K_{32}K_{43}K_{54} + K_{43}K_{54}}. \quad (12)$$

Принципиально, что смысл знаменателя в выражениях (8)–(12) одинаков: каждый из них содержит концентрационные константы равновесия процессов перехода из данного i -го состояния во все другие. Величины констант равновесия, необходимые для расчета, определяли методом перебора.

Установлено, что заполнение поверхности каждой из адсорбированных форм кислорода, как и следовало ожидать, существенно зависит от потенциала электрода (рис. 3a). При этом очень важно, что различные области потенциалов могут соответствовать наличию как одной, так и сосуществованию нескольких адсорбированных форм. Так, вплоть до значений $E \leq 0.3$ В поверхность заполнена только адсорбированными ионами OH^- . Дальнейшее увеличение потенциала приводит к тому, что становится ненулевым заполнение поверхности и второй адсорбированной формой, а именно, OH^\cdot , причем при $E \geq 0.7$ В степень заполнения этой частицей до-

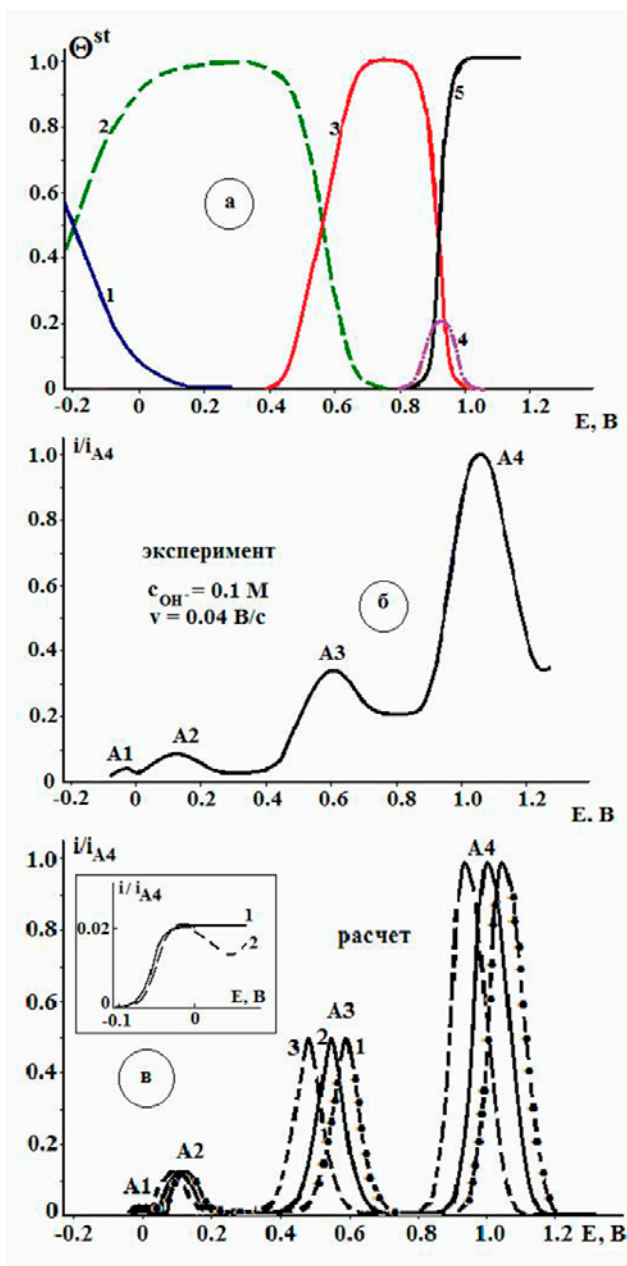


Рис. 3. а) Зависимость стационарных степеней заполнения поверхности золота различными адсорбированными формами и соединениями кислорода при $c_{\text{OH}^-} = 0.1 \text{ M}$: (1) – исходная поверхность, (2) – OH , (3) – $\text{OH}\cdot$, (4) – $\text{O}\cdot$, (5) – Au_2O_3 ; б) Экспериментальная вольтамперограмма, полученная в системе $\text{Au}|\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$ [7] и нормированная на ток максимума A4; в) Расчетные вольтамперограммы, нормированные на ток максимума A4, при концентрации щелочи равной (1) – 0.1; (2) – 0.5 и (3) – 0.7 M. Врезка: Область потенциалов максимума A1 без учета частичного переноса заряда в ходе адсорбции гидроксид-иона (1), а также с учетом этого процесса (2)

стигает единицы. Последующий рост E приводит к появлению на поверхности золота бирадикалов $\text{O}\cdot$, заполнение которыми весьма невелико и к тому же заметно снижается по мере увеличения потенциала электрода, а также накоплению оксида Au_2O_3 . Рост концентрации щелочного раствора – с 0.1 M до 1.0 M – проявляется лишь в некотором расширении области потенциалов адсорбции гидроксильных ионов (на рис. 3а не отражено), но практически не влияет на степени заполнения поверхности иными адсорбированными формами кислорода.

Сопоставляя области потенциалов максимумов, наблюдаемых на анодной ветви экспериментальной вольтамперограммы, нормированной на ток в максимуме A4 (рис. 3б) с соответствующими областями существования различных адсорбированных форм кислорода, можно заключить:

- максимумы A1 и A2 характеризуют процесс адсорбции H_2O и OH^- ионов соответственно;
- в области максимума A3 на поверхности Au присутствуют как адсорбированные ионы OH^- , так и монорадикалы $\text{OH}\cdot$, причем сам анодный максимум отвечает практически равному заполнению электрода каждой частицей;
- область потенциалов A4 отвечает сосуществованию сразу трех адсорбированных частиц, а сам максимум – практически полному заполнению поверхности оксидом золота.

На втором этапе анализа стационарного анодного процесса в системе $\text{Au}|\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$ находили скорость v_i каждой парциальной реакции и, соответственно, отвечающей ей парциальный ток, используя соотношение:

$$i_i = z_i F \Gamma v_i = z_i F \Gamma v \frac{d\Theta_i^{st}}{dE}, \tag{13}$$

Здесь учтено, что $dE = v dt$, а для гетерогенной реакции I порядка $v_i = d\Theta_i/dt$. Полагали, что в ходе изменения потенциала заполнение поверхности каждой их частиц i -го сорта очень быстро стабилизируется, т. е. скорость сканирования потенциала существенно меньше, чем скорость достижения стационарного заполнения адсорбатом.

Выражения для парциальных токов получены дифференцированием по потенциалу соотношений (8)–(12), после чего с привлечением (4а)÷(5б) найдены выражения для парциальных токов. Их суммирование дает искомую i, E -зависимость, вид которой достаточно громоздок. Например, одно лишь выражение для $d\Theta_2^{st} / dE$, таково:

$$\frac{d\Theta_2^{st}}{dE} = \frac{F}{RT} \left[\frac{K_{21}^0 c_{OH^-}^{-1} \lambda \exp\left(-\frac{\lambda FE}{RT}\right) - K_{23}^0 \exp\left(\frac{FE}{RT}\right) - 2K_{23}^0 K_{34}^0 c_{OH^-} \exp\left(\frac{2FE}{RT}\right) - 3K_{23}^0 K_{34}^0 K_{45}^0 c_{OH^-}^2 \exp\left(\frac{3FE}{RT}\right)}{\left(1 + K_{21}^0 c_{OH^-}^{-1} \exp\left(-\frac{\lambda FE}{RT}\right) + K_{23}^0 \exp\left(\frac{FE}{RT}\right) + K_{23}^0 K_{34}^0 c_{OH^-} \exp\left(\frac{2FE}{RT}\right) + K_{23}^0 K_{34}^0 K_{45}^0 c_{OH^-}^2 \exp\left(\frac{3FE}{RT}\right)\right)^2} \right] \quad (14)$$

Тем не менее установлено, что на полной расчетной ВАГ также присутствуют четыре характерных максимума тока. К сожалению, непосредственное сопоставление расчетной и опытной *i*,*E*-зависимостей невозможно, ибо используемое в вычислениях значение Γ₁ априори неизвестно. Поэтому сравнительному анализу подвергали расчетные ВАГ, которые как и опытные, нормировали на значение тока в максимуме А4; соответствующие данные представлены на рис. 3в.

Принципиально, что максимум А1 на расчетной вольтамперограмме все же удастся получить, но лишь в предположении о частичном переносе заряда в процессе (1), т. е. полагая λ ≠ 0. В противном случае в данной области потенциалов на (*i*/*i*₄),*E*-зависимости появляется горизонтальная площадка (врезка к рис. 3в), что противоречит данным эксперимента.

В то же время количество и положение максимумов тока на расчетной и экспериментальной вольтамперограмме совпадают. Более того, характер влияния концентрации щелочного раствора на положение анодных максимумов тока оказался аналогичным для расчетной и экспериментально полученной *i*,*E*-зависимости (табл. 1).

Так, если положение пиков А1 и А2 не изменяется с ростом *c*_{ОН⁻} (рис. 3в, табл. 1), то потенциалы пиков А3 и А4 несколько разблагораживаются, причем величина параметра $\frac{dE_a^m}{d \lg c_{OH^-}}$, полученного из расчетных ВАГ, практически совпадают с экспериментальным значением. Неко-

торые различия в форме опытной и расчетной ВАГ при переходе от пика А3 к А4 связаны с тем, что расчетная вольтамперограмма получена в предположении о равновесном распределении адсорбированных частиц, что едва ли выполняется в реальных условиях.

Исходя из условия согласования положения каждого из расчетных и опытных анодных максимумов, определены величины стандартных констант равновесий отдельных стадий, представленные в табл. 2.

На третьем этапе сопоставления расчетных и экспериментальных данных уже задавалась концентрация поверхностных центров адсорбции. Причем значение Γ выбирали таким образом, чтобы амплитуды экспериментальной и расчетной ВАГ при соответствующей скорости сканирования потенциала совпадали.

Установлено, что характер изменения амплитуды анодных максимумов на экспериментальной и расчетной ВАГ с увеличением *v*, вплоть до *v* = 1.0 В/с, практически одинаков. Так, амплитуды всех анодных максимумов линейно меняются с ростом скорости сканирования потенциала (рис. 4), а наклоны соответствующих опытных lg *i*, lg *v*-зависимостей не только практически совпадают для максимумов А1-А3, но и близки к единице (табл. 3).

Однако для максимума А4 картина сложнее: экспериментальная величина параметра $\frac{d \lg i_a^m}{d \lg v}$

Таблица 1. Значения наклонов зависимостей потенциала максимумов от концентрации ОН⁻-ионов: экспериментальное (числ.) и расчетное (знам.) значение (*v* = 0.04 В/с)

Пик \ Параметр	А1	А2	А3	А4
$\frac{dE_a^m}{d \lg c_{OH^-}}$, В	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{-0.043 \pm 0.004}{-0.045}$	$\frac{-0.062 \pm 0.005}{-0.075}$

Таблица 2. Концентрационные константы равновесий парциальных реакций, протекающих в системе Au|ОН⁻,Н₂О и отраженных на рис. 2

Константа	Ребро графа			
	(1↔2)	(2↔3)	(3↔4)	(4↔5)
K_{ij}^0	1.5·10 ⁴	8.0·10 ⁻¹¹	2.5·10 ⁻¹³	7.0·10 ⁻¹³

Таблица 3. Значения наклонов зависимостей токов в максимуме от скорости сканирования потенциала в 0.1 М растворе NaOH: экспериментальные (числ.) и расчетные (знам.)

Параметр \ Пик	A1	A2	A3	A4
$\frac{d \lg i_a^m}{d \lg v}$	$\frac{0,87 \pm 0,08}{1,00}$	$\frac{0,83 \pm 0,08}{1,00}$	$\frac{0,85 \pm 0,08}{1,00}$	$\frac{0,62 \pm 0,06}{1,00}$

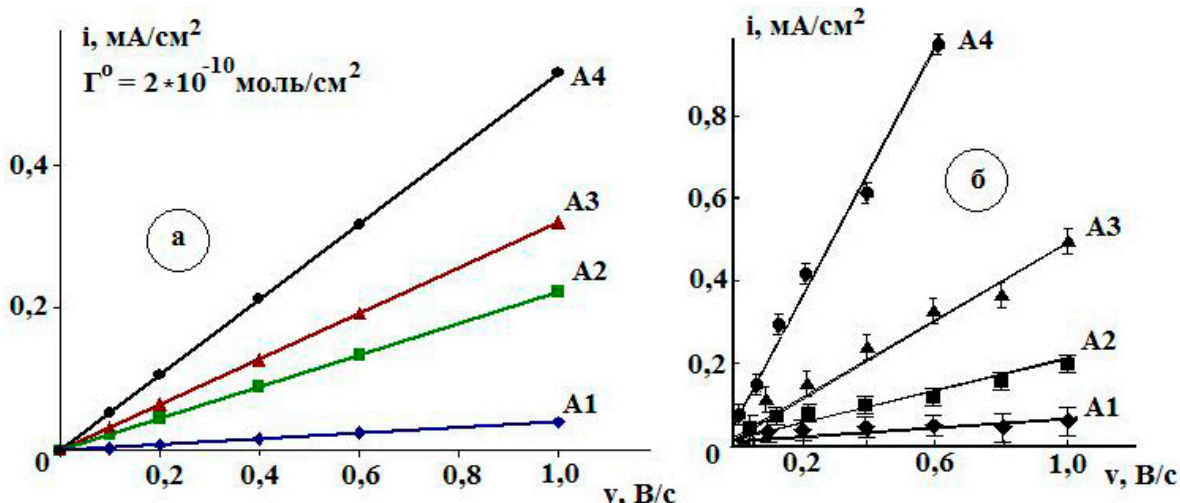


Рис. 4. Зависимости амплитуды тока в максимуме вольтамперограммы от скорости сканирования потенциала: расчетные (а) и экспериментальные (б) [7] данные

скорее ближе к 0.5, тогда как расчетное значение, как и для остальных, равно единице. На наш взгляд, такое расхождение связано с тем, что расчет учитывает наличие только адсорбированного оксида Au₂O₃, тогда как в условиях опыта в области максимума А4 на поверхности, скорее всего, присутствует и фазовый слой оксида Au (III) [7; 12; 15; 31–32].

3.2. Нестационарный режим реакции

Ранее экспериментально установлено [7], что потенциалы первых двух максимумов, а именно А1 и А2, практически инвариантны к изменению скорости сканирования потенциала вплоть до $v > 8$ В/с, тогда как потенциалы пиков А3 и А4 существенно облагораживаются с ростом v [7]. Естественно, что используемое выше допущение о стационарности процессов, прежде всего адсорбционных, реализующихся в системе Au|OH⁻, H₂O, в принципе исключает возможность рассмотрения влияния v на положение максимумов тока. Поэтому, вообще говоря, следует получить полное уравнение нестационарной анодной вольтамперограммы, причем включающее области потенциалов всех токовых максимумов.

Однако решение этой общей задачи крайне сложно. Поэтому вначале будем полагать, что гетерогенные процессы адсорбции, протекаю-

щие при потенциалах пиков А1 и А2, квазистационарны, тогда как нестационарными являются только процессы в области потенциалов максимумов А3 и А4.

Детальная процедура учета эффектов нестационарности с использованием метода графов представлена в [33]. Кинетическая диаграмма нестационарного процесса с учетом сделанных допущений имеет вид, аналогичный стационарной диаграмме (рис. 2), но с добавочными ветвями (рис. 5). Здесь λ – комплексный образ времени. В этом случае константа скорости какой-либо нестационарной стадии k_{ij}^* будет иметь вид: $k_{ij}^* = k_{ij} + \lambda \Theta_j(0)$, причем для решения долж-

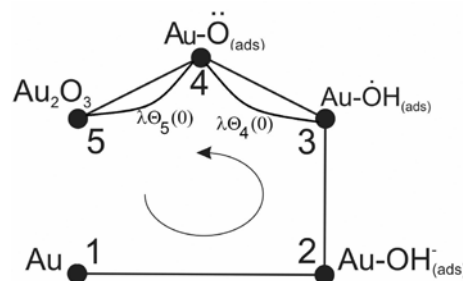


Рис. 5. Кинетическая диаграмма адсорбционных и электрохимических процессов, протекающих на Au-электроде в щелочной среде с учетом нестационарности процессов в области потенциалов А3-А4

но быть использовано преобразование Лапласа–Карсона [4, 34–35] в предположении о ненулевой начальной концентрации промежуточных частиц.

С целью дальнейшего облегчения процедуры графо-кинетического анализа ограничимся рассмотрением лишь части общей диаграммы, представленной на рис. 2, полагая что на поверхности Au изначально присутствуют адсорбированные ионы ОН⁻. Ясно, что в данном случае область потенциалов их адсорбции автоматически выпадает из рассмотрения. Тем не менее даже в рамках данного упрощения ситуация остается весьма непростой, т. к. брутто-процесс превращения Au–ОН_{ads}⁻ в Au₂O_{3(ads)} многостадийен. Какая же из этих элементарных стадий, либо их совокупность, является медленной и значит скорость определяющей, априори не известно. Возможные варианты представлены в табл. 1. Помимо анодных превращений ОН⁻ на золоте с одной лимитирующей стадией, здесь рассмотрены и ситуации с несколькими скоростью определяющими реакциями.

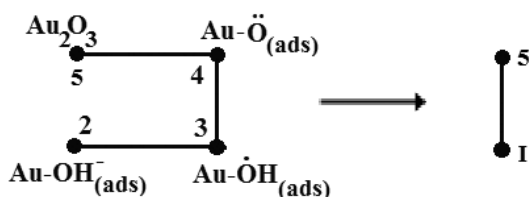
В качестве примера в данной работе ограничимся рассмотрением двух кинетических сценариев из табл. 4 – (а) и (б); оба с единственной лимитирующей стадией.

Таблица 4. Альтернативные кинетические сценарии, отвечающие брутто-процессу анодного превращения Au–ОН_{ads}⁻ в Au₂O₃ в системе Au|ОН⁻, Н₂O

Сценарий	Схема превращения
(а)	(2) → (3) = (4) = (5)
(б)	(2) = (3) → (4) = (5)
(с)	(2) = (3) = (4) → (5)
(д)	(2) → (3) = (4) → (5)
(е)	(2) = (3) → (4) → (5)
(ф)	(2) → (3) → (4) = (5)
(г)	(2) → (3) → (4) → (5)

Кинетический сценарий (а)

Воспользуемся техникой графов и объединим элементарные состояния (2), (3) и (4) в некое формально исходное состояние (I), не имеющее четкой физической интерпретации:



Теперь для получения итогового уравнения вольтамперограммы достаточно решить дифференциальное уравнение следующего вида:

$$\frac{d\Theta_I}{dt} = -k_{I5}\Theta_I + k_{5I}\Theta_5, \tag{15}$$

учитывая при этом, что $\Theta_I + \Theta_5 = 1$. Итоговые выражения для Θ_I и Θ_4 имеют вид:

$$\Theta_I(t) = \Theta_I(0)\exp(-t(k_{I5} + k_{5I})) + \frac{k_{5I}}{k_{I5} + k_{5I}}(1 - \exp(-t(k_{I5} + k_{5I}))); \tag{16}$$

$$\Theta_5(t) = 1 - \Theta_I(t).$$

Учитывая при этом, что между константами скоростей $k_{23}, k_{34}, k_{32}, k_{43}$, и k_{I5} , а также между степенями заполнения поверхности $\Theta_2, \Theta_3, \Theta_4$ и Θ_I существует взаимосвязь, получим, выражения для соответствующих парциальных степеней заполнения:

$$\begin{aligned} \Theta_2(t) &= \Theta_I(t)(1 + K_{23} + K_{23}K_{34})^{-1} = \Theta_I(t)\beta_2; \\ \Theta_3(t) &= \Theta_I(t)(1 + K_{32} + K_{34})^{-1} = \Theta_I(t)\beta_3; \\ \Theta_4(t) &= \Theta_I(t)(1 + K_{43} + K_{43}K_{32})^{-1} = \Theta_I(t)\beta_4. \end{aligned} \tag{17}$$

Отметим, что коэффициенты β_i , фигурирующие в (17), явно от времени не зависят. Тем не менее, неявно такая зависимость все же присутствует, т. к. в потенциодинамическом режиме поляризации β_i зависит от E , а потенциал линейно меняется во времени.

Продифференцируем выражения (17), т. е. найдем $\frac{d\Theta_i}{dt} = \frac{d(\Theta_I\beta_i)}{dt} = \beta_i \frac{d\Theta_I}{dt} + \Theta_I \frac{d\beta_i}{dt}$, где $i = 2, 3, 4$.

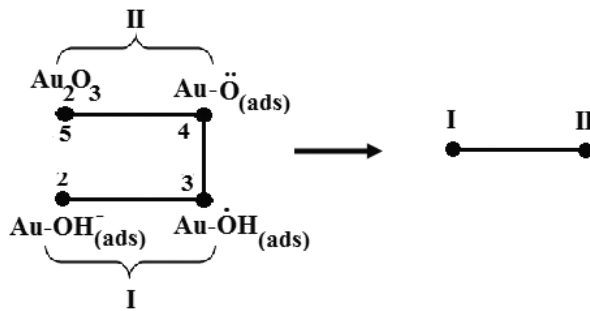
Поскольку $\frac{d\beta_i}{dt} = \left(\frac{\partial\beta_i}{\partial E}\right)\left(\frac{\partial E}{\partial t}\right)$, то переходя к

плотностям токов, получим выражения для скоростей парциальных анодных процессов, а их суммированием – полную вольтамперограмму (рис. 6). Показательно, что использование данной, причем достаточно упрощенной, схемы позволяет получить i, E -зависимость, на которой скорость анодного процесса между вторым и третьим максимумами уже не снижается до нуля, как это было ранее (рис. 3в), однако между максимумами А3 и А4 плотность анодного тока и в этом случае равна нулю, что противоречит эксперименту. Положение максимума А2, как показывают расчеты, не зависит от скорости сканирования потенциала и концентрации щелочи, но потенциалы пиков А3 и А4 с ростом $c_{\text{ОН}^-}$ смещаются в область более отрица-

тельных значений (рис. 6б), тогда как с ростом v – облагораживаются.

Кинетический сценарий (b)

Примем, что между состояниями 1 и 2, а также 3 и 4 устанавливается равновесное распределение, тогда как между состоянием 2 и 3 равновесие отсутствует. Вновь объединим элементарные состояния и схему процесса следующим образом:



Решая уравнения, аналогичные (15), и проводя соответствующие преобразования, вновь получим расчетные i, E -зависимости (рис. 7).

Как оказалось, подобная схема процесса уже позволяет получить ненулевой ток между максимумами А3 и А4, но только при $v \geq 0,60$ В/с, хотя значения плотности тока в этой области потенциалов все равно гораздо меньше экспериментально наблюдаемых. Влияние v на положение пиков А3 и А4 отражается расчетом правильно. Тем не менее при $v \leq 0.4$ В/с максимум А3 практически исчезает, а это в принципе противоречит экспериментальным результатам [7].

4. Заключение

Метод кинетических диаграмм позволяет осуществить достаточно детальный анализ стационарных парциальных анодных процессов в системе $Au|OH, H_2O$, а также сугубо расчетным путем выявить форму общей стационарной вольтамперограммы. Последняя качественно согласуется с опытной, для которой также характерно наличие четырех основных пиков тока.

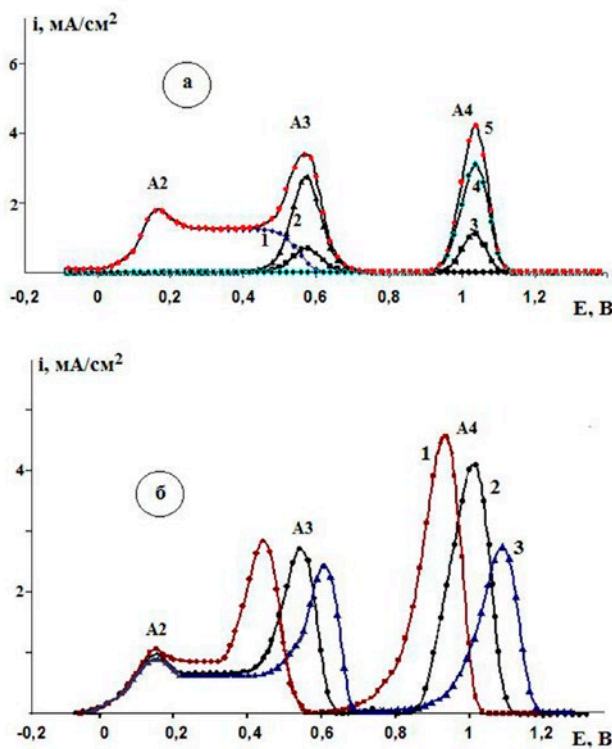


Рис. 6. а) Расчетные скорости парциальных анодных процессов i_1 (1), i_2 (2) i_3 (3) i_4 (4) и полная вольтамперограмма (5), полученная в предположении, что $c_{OH^-} = 0.1$ М и скорость сканирования потенциала 0.6 В/с; б) Расчетные вольтамперограммы, полученные в системе $Au|OH^-, H_2O$ при концентрации щелочи 1.0 (1); 0.1 (2) 0.01 М (3) и $v = 0.6$ В/с

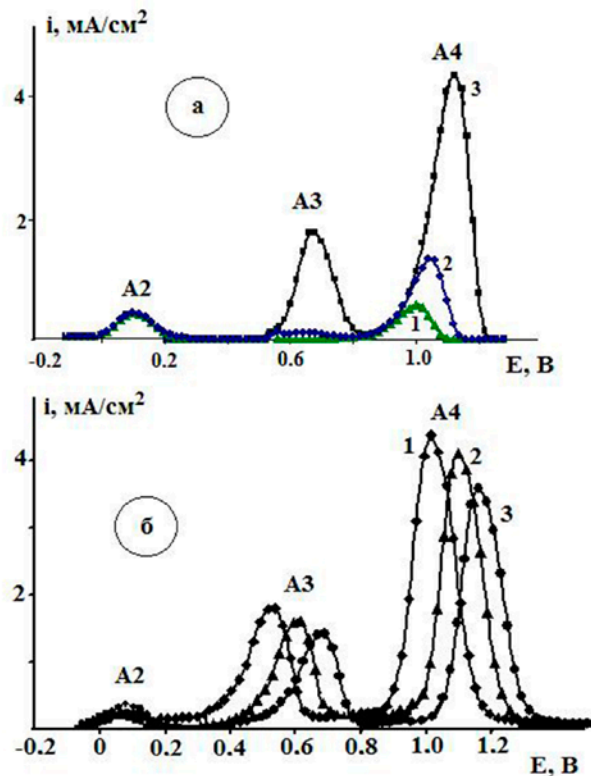


Рис. 7. а) Расчетные вольтамперограммы, полученные по схеме кинетического сценария (в) при скорости сканирования потенциала, равной 0.04 (1); 0.10 (2) и 0.60 (3) В/с, и концентрации щелочи 0.1 М; б) Расчетные вольтамперограммы, полученные по схеме кинетического сценария (в) при скорости сканирования потенциала, равной 0.60 В/с, и концентрации щелочи 1.0 (1); 0.1 (2) и 0.01 М (3)

В рамках базового допущения о реализации Ленгмюровской модели адсорбции рассчитали стационарные степени заполнения поверхности золота различными поверхностно-активными формами кислорода, причем в функции от потенциала электрода. Установлено, что изменение концентрации ОН⁻ ионов главным образом сказывается на области потенциалов их адсорбции.

Методом перебора рассчитаны формальные константы равновесий отдельных электродных стадий. Их значения коррелируют по порядку величин с табличными данными [36], что свидетельствует о корректности полученных нами результатов.

Учет нестационарности процессов, протекающих преимущественно в области потенциалов максимумов А3 и А4 на вольтамперограмме, в общем случае требует рассмотрения семи различных кинетических ситуаций. Для двух из них, связанных с замедленным формированием Au₂O_{3(ads)}, а также с гетерогенным превращением монорадикала ОН_{ads} в бирадикал \ddot{O}_{ads} , найдено качественное соответствие расчетных и опытных данных. Оно касается, главным образом, характера влияния скорости сканирования потенциала и объемной концентрации ОН⁻ ионов на положение и амплитуду пиков А3 и А4, присутствующих на анодной вольтамперограмме золота в щелочной среде. Тем не менее, полного соответствия формы расчетной и экспериментальной вольтамперограммы, причем во всем интервале анодных потенциалов установить не удалось. Скорее всего, это связано с реализацией режима смешанной кинетики процесса анодного окисления ОН⁻ ионов на Au, рассмотрение которого выходит за рамки задач, поставленных в данной работе.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Зарцын И. Д., Шугуров А. Е., Маршаков И. К. Термодинамическое сопряжение анодно-катодных реакций при растворении металлов в растворах электролитов. *Вестник ТГУ. Серия: Естественные и технические науки*. 1997;1: 23–26. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=16398081>

2. Зарцын И. Д., Шугуров А. Е., Маршаков И. К. Аномальное растворение железа как результат химического сопряжения процессов ионизации железа и выделения водорода. *Защита металлов*. 2001;37(2): 159–161. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=44606105>

3. Зарцын И. Д., Шугуров А. Е., Маршаков И. К. Кинетика химически сопряженных реакций растворения металла в присутствии окислителя. *Защита металлов*. 2000;36(2): 164–169. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=44604761>

4. Zhen C.-H., Sun S.-G., Fan C.-J., Chen S.-P., Mao B.-W., Fan Y.-J. In situ FTIRS and EQCM studies of glycine adsorption and oxidation on Au (111) electrode in alkaline solutions. *Electrochimica Acta*. 2004;49(8): 1249–1255. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2003.09.048>

5. Chun-Hua Z., Chun-Jie F., Yan-Juan G., Sheng-Pei C., Shi-Gang S. Adsorption and oxidation of glycine on Au film electrodes in alkaline solutions. *Acta Physico-Chimica Sinica*. 2003;19: 60–64. <https://doi.org/10.3866/pku.whxb20030114>

6. Beltowska-Brzezinka M., Łuczak T., Holze R. Electrocatalytic oxidation of mono- and polyhydric alcohols on gold and platinum. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1997;27(9): 999–1011. <https://doi.org/10.1023/A:1018422206817>

7. Кращенко Т. Г., Введенский А. В., Бобринская Е. В., Кулешова Н. Е. Кинетика электрохимического окисления аниона глицина на поликристаллическом золотом электроде. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2014;16(1): 42–49. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=21490889>

8. Гольдштейн Б. Н., Волькенштейн М. В. Исследование нестационарных сложных мономолекулярных реакций методом графов. *ДАН СССР*. 1968;178: 386–388.

9. Гольдштейн Б. Н., Магаршак Д. Б., Волькенштейн М. В. Анализ моносубстратных ферментных реакций методом графов. *ДАН СССР*. 1970;191: 1172–1174.

10. Гольдштейн Б. Н., Шевелев Е. А., Волькенштейн М. В. Анализ устойчивости ферментных систем с обратными связями графическим методом графов. *ДАН СССР*. 1983;273: 486–488.

11. Гольдштейн Б. Н., Волькенштейн М. В. Простые кинетические модели, объясняющие критические явления в ферментативных реакциях с изомеризацией фермента и субстрата графов. *ДАН СССР*. 1988;22: 1381–1392.

12. Štrbac S., Hamelin A., Adžić R. R. Electrochemical indication of surface reconstruction of (100), (311) and (111) gold faces in alkaline solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1993;362: 47–53. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(93\)80005-3](https://doi.org/10.1016/0022-0728(93)80005-3)

13. Chang S. C., Ho Y., Weaver M. J. Applications of real-time FTIR spectroscopy to the elucidation of complex electroorganic pathways: electrooxidation of ethylene glycol on gold, platinum, and nickel in alkaline solution. *Journal of the American Chemical Society*. 1991;113(25): 9506–9513. <https://doi.org/10.1021/ja00025a014>
14. Beltramo G. L., Shubina T. E., Koper M. T. M. Oxidation of formic acid and carbon monoxide on gold electrodes studied by surface-enhanced Raman spectroscopy and DFT. *ChemPhysChem*. 2005;6: 2597–2606. <https://doi.org/10.1002/cphc.200500198>
15. Martins M. E., Córdova O. R., Arvia A. J. The potentiodynamic electroformation and electroreduction of the O-containing layer on gold in alkaline solutions. *Electrochimica Acta*. 1981;26: 1547–1554. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(81\)85127-4](https://doi.org/10.1016/0013-4686(81)85127-4)
16. Bruckenstein S., Shay M. An in situ weighing study of the mechanism for the formation of the adsorbed oxygen monolayer at gold electrode *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 1985;188: 131–136. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(85\)80057-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(85)80057-7)
17. Burke L. D., Cunnane V. J., Lee B. H. Unusual postmonolayer oxide behavior of gold electrodes in base. *Journal of The Electrochemical Society*. 1992;139: 399–406. <https://doi.org/10.1149/1.2069230>
18. Vitus C. M., Davenport A. J. In situ scanning tunneling microscopy studies of the formation and reduction of a gold oxide monolayer on Au(111). *Journal of The Electrochemical Society*. 1994;141(5): 1291–1298. <https://doi.org/10.1149/1.2054912>
19. Гольдштейн М. Д., Залкинд Ц. И., Веселовский В. И. Электрохимическая адсорбция кислорода на золотом электроде в растворах хлорной и серной кислот. *Электрохимия*. 1973;9(5): 699–702.
20. Chen A., Lipkowski J. Electrochemical and spectroscopic studies of hydroxide adsorption at the Au(111) electrode. *The Journal of Physical Chemistry B*. 1999;103: 682–691. <https://doi.org/10.1021/jp9836372>
21. Феттер К. *Электрохимическая кинетика*. М.: Химия; 1967. 856 с.
22. Tremiliosi-Filho G., Gonzalez E. R., Motheo A. J., Belgsir E. M., Léger J.-M., Lamy C. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1998;444: 31–39. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(97\)00536-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(97)00536-6)
23. Нечаев И. В., Введенский А. В. Квантово-химическое моделирование адсорбции гидроксид-иона на металлах IV группы из водных растворов. *Физико-химия поверхности и защита материалов*. 2009;45(4): 358–365. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=12601182>
24. Patritio E. M., Olivera P. P., Sellers H. The nature of chemisorbed hydroxyl radicals. *Surface Science*. 1994;306: 447–458. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(94\)90085-x](https://doi.org/10.1016/0039-6028(94)90085-x)
25. Alonso C., Gonzalez-Velasco J. Study of the electrooxidation of 1,3-propanediol on a gold electrode in basic medium. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1988;18: 538–545. <https://doi.org/10.1007/bf01022248>
26. Сафронов А. Ю., Кристинсен П. А. ИК-спектроскопические характеристики поверхности золотого электрода в растворах с различным pH. *Электрохимия*. 1990;26(7): 869–873.
27. Kirk D. W., Foulkes F. R., Graydon W. F. The electrochemical formation of Au(I) hydroxide on gold in aqueous potassium hydroxide. *Journal of The Electrochemical Society*. 1980;127(10): 1069–1076. <https://doi.org/10.1149/1.2129819>
28. Icenhower D. E., Urbach H. B., Harrison J. H. Use of the potential-step method to measure surface oxides. *Journal of The Electrochemical Society*. 1970;117(12): 1500–1506. <https://doi.org/10.1149/1.2407359>
29. Štrbac S., Adžić R. R. The influence of OH- chemisorption on the catalytic properties of gold single crystal surfaces for oxygen reduction in alkaline solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1996;403: 169–181. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(95\)04389-6](https://doi.org/10.1016/0022-0728(95)04389-6)
30. Burke L. D. Scope for new applications for gold arising from the electrocatalytic behaviour of its metastable surface states. *Gold Bulletin*. 2004;37(1-2): 125–135. <https://doi.org/10.1007/bf03215520>
31. Dobberpuhl D. A., Johnson D. C. Pulsed electrochemical detection at ring of a ring-disk electrode applied to a study of amine adsorption at gold electrodes. *Analytical Chemistry*. 1995;67: 1254–1258. <https://doi.org/10.1021/ac00103a017>
32. Xiao Sun S.-G., Yao J.-L., Wu Q.-H., Tian Z.-Q. Surface-enhanced Raman spectroscopic studies of dissociative adsorption of amino acids on platinum and gold electrodes in alkaline solutions. *Langmuir*. 2002;18: 6274–6279. <https://doi.org/10.1021/la025817f>
33. Hill T. L. Studies in irreversible thermodynamic IV. Diagrammatic representation of steady state fluxes for unimolecular systems. *Journal of Theoretical Biology*. 1966;10: 442–459. [https://doi.org/10.1016/0022-5193\(66\)90137-8](https://doi.org/10.1016/0022-5193(66)90137-8)
34. Гольдштейн Б. С. Кинетические графы в энзимологии. М.: Наука; 1989. 164.
35. Волькенштейн М. В., Гольдштейн Б. С., Стефанов В. Е. Исследование нестационарных ферментных реакций. *Доклады академии наук СССР*. 1967;1: 52–58.
36. Сухотин А. М. Справочник по электрохимии. М.: Химия; 1981. 487 с.

Информация об авторах

Зарцын Илья Давидович, д. х. н., профессор кафедры физической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

zar-vrn@mail.ru

Введенский Александр Викторович, д. х. н., профессор, профессор кафедры физической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-003-2210-5543>

alvved@chem.vsu.ru

Бобринская Елена Валерьевна, к. х. н., доцент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-7123-4224>

elena173.68@mail.ru

Козадеров Олег Александрович, д. х. н., доцент, заведующий кафедрой физической химии, Воронежский государственный университет, (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0249-9517>

ok@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 28.03.2023; одобрена после рецензирования 08.04.2023; принята к публикации 15.06.2023; опубликована онлайн 25.03.2024.