

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.651

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11938>**Сопряжение анодных реакций в процессе электроокисления аниона глицина на золоте**

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**

Электрохимические процессы с участием органических веществ это сложные многостадийные реакции. Проводить их кинетическое описание, используя принцип независимого протекания парциальных процессов (или их отдельных стадий), на наш взгляд, некорректно, поскольку электродные реакции могут быть сопряжены вследствие конкуренции за активные поверхностные центры, из-за наличия общих промежуточных стадий, или через электрон. В таком случае для кинетического описания процесса следует использовать представления теории сопряженных реакций или метод графо-кинетического анализа. В общем случае теория графов позволяет выявить связь между «структурой» и кинетическим поведением сложной системы путем графического анализа. Для электрохимических реакций структурными элементами являются адсорбированные на металлической поверхности вещества и (или) совокупность веществ, взаимодействующих в реакциях, а связь между их концентрациями можно количественно охарактеризовать каким-либо законом превращения, например, законом действующих масс. Тогда граф – это совокупность реагирующих веществ и последовательность реакций, представленная графически. На графе можно задать систему кинетических уравнений и анализировать их, связывая определенное поведение системы со структурой соответствующего графа. В предположении, что в каждой элементарной стадии участвует одна промежуточная частица, кинетические выражения будут линейными, что отвечает модели реакций первого порядка.

Графо-кинетическим анализом процессов в системе $\text{Au|Gly}^-, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$ подтверждено, что парциальные многостадийные реакции анодного окисления анионов глицина и гидроксид-ионов кинетически сопряжены. Получены выражения для парциальных токов электроокисления гидроксид-ионов и анионов глицина в ходе анодного процесса, протекающего на золоте в щелочном глицинсодержащем растворе. Показано, что с ростом анодного потенциала природа лимитирующей стадии анодного процесса меняется.

Рассчитаны формальные константы скоростей и равновесий электрохимических реакций с участием частиц фонового электролита и глицинат-иона. Установлено, что скорости парциальных реакций окисления адсорбированных частиц OH^- и OH существенно выше, чем органических анионов (Gly^- и HCOO^-). Это свидетельствует, что в системе $\text{Au|Gly}^-, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$ кинетика процессов электроокисления Gly^- определяется кинетическими особенностями реакций электроокисления гидроксид-ионов.

Ключевые слова: графо-кинетический анализ, сопряженные процессы, электроокисление, глицин, 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., О. А. Козадеров. Сопряжение анодных реакций в процессе электроокисления аниона глицина на золоте. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(2): 253–264. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11938>

✉ 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.

For citation: Zartsyn I. D., Vvedenskii A. V., Bobrinskaya E. V., Kozaderov O. A Coupling of anode reactions in the process of electrooxidation of glycine anion on gold *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(2): 253–264. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11938>

1. Введение

Когда на поверхности электрода протекает несколько многостадийных процессов, они могут быть взаимосвязаны через промежуточные частицы (интермедиаты), а значит оказывать влияние друг на друга. Проводить кинетическое описание электродной брутто-реакции в данном случае следует с использованием представленной метода теории графов, который достаточно часто используется для анализа ферментативных реакций в биохимии [1–4]. В общем случае теория графов позволяет выявить связь между «структурой» и кинетическим поведением сложной системы путем графического анализа. При этом под «структурой» понимается взаимодействие и отношение между элементами данной системы, а поведение описывают, анализируя ее отклик на внешнее возмущение. Последовательно рассматривая различные кинетические ситуации, различающиеся допущением о природе лимитирующей стадии, либо учитывающие наличие нескольких медленных стадий с сопоставимыми скоростями протекания, рассчитывают по определенной процедуре парциальные и общую i, E -зависимости. Сопоставляя последнюю с опытной поляризационной i, E -кривой, делается вывод о предпочтительном маршруте процесса, что дает возможность найти комплекс кинетических констант отдельных стадий.

Знание маршрута сложного многостадийного процесса имеет особое значение при прогнозировании поведения электрохимической системы, в которой протекают многостадийные процессы на металлах и сплавах в присутствии поверхностно-активных органических добавок различной природы. Взаимосвязь отдельных электродных реакций через интермедиаты является дополнительным немаловажным фактором влияния на кинетику таких процессов в целом. Опираясь на их закономерности, можно обоснованно выявить роль органического соединения в формировании продуктов электрохимического превращения (например, электроокисления или электроосаждения) с заданными характеристиками. Это особенно важно для современной микроэлектроники, поскольку установление кинетики сложных многостадийных процессов в электролитах с органическими поверхностно-активными добавками способствует определению опти-

мальных условий формирования межсоединенных элементов интегральных микросхем путем беспустотного заполнения металлом отверстий в диэлектрике в присутствии электрохимически активных органических соединений, обладающих высокой адсорбционной способностью.

Типичным примером сложного многостадийного процесса является анодное окисление аниона моноаминоуксусной кислоты (глицина) на Au-электроде в водном щелочном растворе. Области потенциалов адсорбции и электрохимической активности Gly^- и OH^- на золоте перекрываются, что уже предопределяет потенциальную возможность взаимовлияния парциальных реакций. Кроме того, в гетерогенной реакции электроокисления аниона глицина непосредственное участие принимают анионы OH^- [5–11]. Резонно полагать, что парциальные гетерогенные процессы в системах $\text{Au}|\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Au}|\text{Gly}^-, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$ будут кинетически сопряжены как из-за конкуренции OH^- , Gly^- , интермедиатов и продуктов их электроокисления за активные центры на поверхности Au, так и за счет наличия общих стадий самих брутто-реакций окисления гидроксид- и глицинат-ионов.

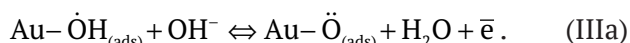
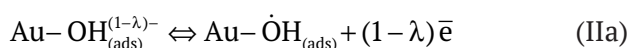
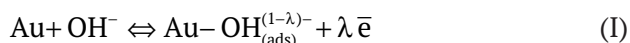
Задача данной работы – используя метод графо-кинетического анализа, выделить парциальные токи окисления гидроксид-ионов и анионов глицина в ходе общего анодного процесса, протекающего на золоте в щелочном глицинсодержащем растворе. Не исключено, что последнее позволит ответить, хотя бы качественно, на базовый вопрос – является ли кинетика анодной деструкции аниона глицина собственной, или же подчиненной закономерностям электроокисления гидроксид-ионов.

2. Расчетная процедура

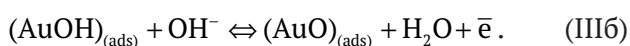
Выбор реакционной схемы. Предпосылкой успешного применения техники графо-кинетического анализа является построение детальной кинетической схемы реакции.

Процесс анодного окисления OH^- на золоте в водной среде многостадийен. Согласно многочисленным данным [12–21], он протекает через стадии хемосорбции аниона, скорее всего с частичным переносом заряда, и сопровождается последовательным образованием моно- и бирадикальных форм адсорбированного атомарного

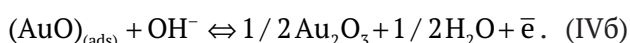
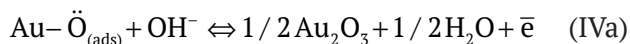
кислорода. Ранее нами методом кинетических диаграмм проведен анализ парциальных анодных процессов в системе $\text{Au}|\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$. Расчетным путем получена общая форма стационарной вольтамперограммы. В достаточно упрощенном виде возможная схема реакции электропревращения OH^- иона такова:



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. Обсуждается, однако, и возможность появления на поверхности 2D-соединений Au(I) и Au(II) [6, 25–30] в процессах типа:



Формирование фазового оксида Au(III) при достаточно высоких потенциалах в брутто-форме может быть представлено как процесс с участием $\text{Au}-\ddot{\text{O}}_{(\text{ads})}$ или же $(\text{AuO})_{\text{ads}}$:



Выбор между альтернативными маршрутами анодного формирования Au_2O_3 – через стадии (IIa), (IIIa) и (IVa) либо (IIб), (IIIб) и (IVб), сде-

лан в пользу первого сценария, основываясь на данных квантово-химического моделирования [20]. Поэтому далее, на этапе построения графиков, за интермедиаты гетерогенных процессов окисления OH^- в водной среде принимали именно $\dot{\text{O}}\text{H}$ и $\ddot{\text{O}}$.

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

Основные максимумы тока на вольтамперограмме окисления аниона глицина расположены несколько положительнее адсорбционных максимумов тока в системе $\text{Au}|\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$ [6, 10, 30, 31], но заметно отрицательнее пика формирования Au_2O_3 (рис. 1). Согласно [6], шестиэлектронный, в целом, анодный процесс идет через стадию диссоциативной хемосорбции Gly, продукты которой ($-\text{NH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$ и $-\text{COO}^-$) затем анодно доокисляются до CN^- , NH_2 и CO_2 . По данным метода вращающегося дискового электрода с кольцом [28], при $E > 0.35$ В возможно также образование адсорбированного метиламина. В то же время результаты *in situ* FTIR-спектроскопии отражения [5, 6] свидетельствуют, что основным интермедиатом анодной деструкции Gly на поликристаллическом золоте являются формиат-ионы, тогда как образование метиламина не выявлено. Кроме того, надежно фиксируются полосы поглощения, отвечающие CN^- , OCN^- и CO_2 , а также $\text{Au}(\text{CN})_2^+$. С учетом этих данных предположительная схема процесса окисления аниона глицина, отражающая особенности анодной трансформации OH^- и возможность сопряжения отдельных реакций, имеет вид:

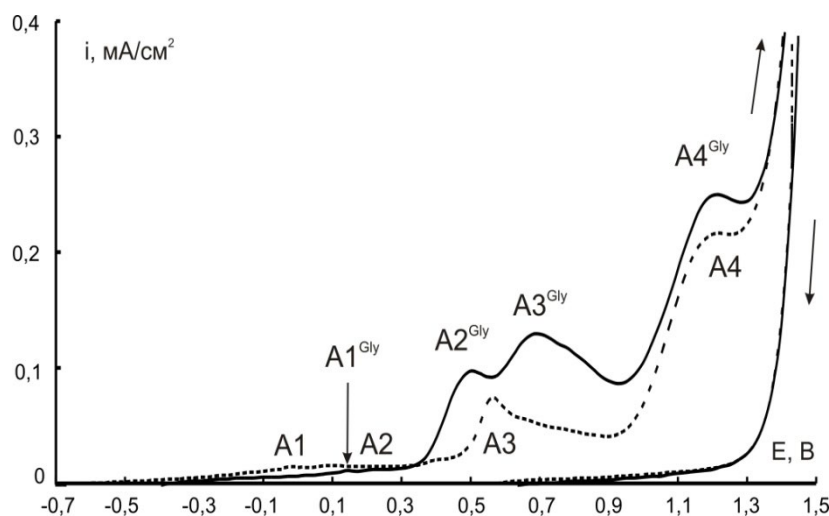
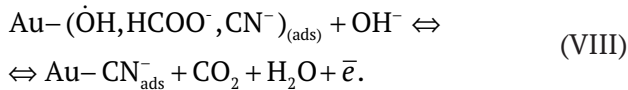
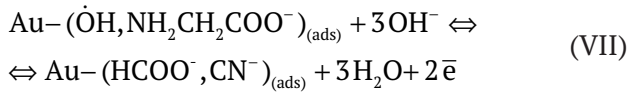
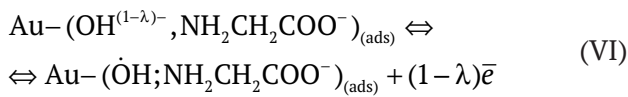
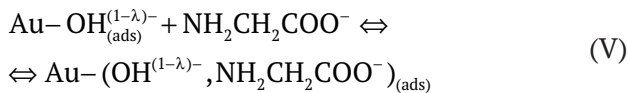
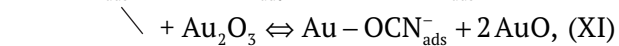
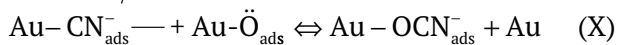
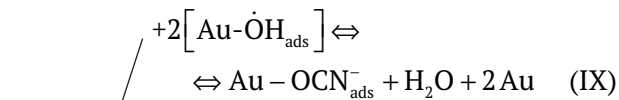


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы, полученные на золотом электроде в фоновом растворе (пунктир) и с добавкой 0.03М глицина; $\nu = 0.10$ В/с [10]

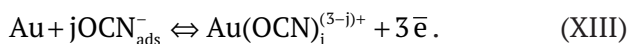
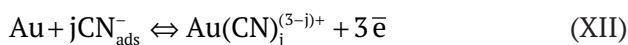


Предполагается, что на стадии (V) адсорбция аниона глицина осуществляется на поверхности золота, частично занятой адсорбированными анионами OH⁻, при этом сохраняется возможность их доокисления с образованием $\dot{\text{O}}\text{H}$ по (VI). Стадии (VII) и (VIII) отвечают деструкции собственно аниона глицина и интермедиата.

В общем случае следует принять во внимание и гетерогенные химические реакции доокисления адсорбированного цианид-иона:



а также учесть возможность растворения при достаточно высоких потенциалах и самого золота с образованием цианидных и цианатных комплексов золота Au (III) по брутто-реакциям:



При записи уравнений полагали, что поверхностная активность H₂O, CO₂ и комплексов золота существенно ниже, чем иных адсорбатов. Считали, кроме того, что в процессах (IIIa), (IIIб), (IVa), (IVб), (VII) и (VIII) участвуют ионы OH⁻ непосредственно из приэлектродного слоя раствора, а не адсорбированные на золоте, поскольку трактовка указанных реакций как сугубо поверхностных заметно усложнит построение соответствующих графов.

Исходные кинетические соотношения. Примем, что на поверхности изначально имеются активные адсорбционные центры лишь одного типа, количество которых N (в моль/см²) не только постоянно, но и существенно меньше числа атомов металла. Это позволяет исполь-

зовать в последующем анализе модель изотермы Ленгмюра.

Пусть N_i и N_j – число активных центров поверхности, занимаемых частицами i -го и j -го типов соответственно. Изменение состояния активного центра в процессе типа $i \leftrightarrow j$ может быть связано как с окислением/восстановлением частиц, так и с их адсорбцией/десорбцией. Каждый из этих процессов трактуется как кинетически обратимая реакция первого порядка, скорость которой:

$$v_{ij} = k_{ij}N_i - k_{ji}N_j = N(k_{ij}\Theta_i - k_{ji}\Theta_j). \quad (1)$$

Здесь k_{ij} и k_{ji} – формальные константы скоростей, а Θ_i и Θ_j доли адсорбционных центров поверхности, занимаемых соответственно реагентами и продуктами. Возможные диффузионные затруднения по всем типам частиц считали отсутствующими; особенности строения ДЭС в явном виде не учитывали.

Полагали, что текущее заполнение каждого типа адсорбционных центров является 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 $k_{ij} = k_{ij}^0 c_i^v$, а $k_{ji} = k_{ji}^0 c_j^v$, то концентрационная константа 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.

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

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

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

тогда как для электрохимических стадий с их участием:

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

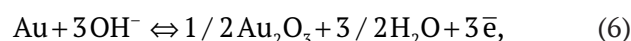
$$k_{ji} = k_{ji}^0(E^0) c_j^v \exp[-(1-\lambda)\alpha F(E - E^0)/RT]. \quad (5б)$$

Здесь E и E^0 – текущий и стандартный, для данной реакции, электродные потенциалы; α и β – катодный и анодный коэффициенты переноса заряда (везде далее $\alpha = \beta = 0.5$). Если адсорбция заряженной частицы не сопровождается пере-

распределением электронной плотности, влияние E на константы скоростей в уравнениях (4а), (4б), (5а) и (5б) исчезает, а формулы (5а) и (5б) 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

Система Au|OH⁻, H₂O. Будем полагать, что анодные процессы, протекающие на золоте в щелочном фоновом электролите, стационарны. Такое допущение на данном этапе необходимо, поскольку полное уравнение нестационарной анодной вольтамперограммы, включающее области потенциалов всех токовых максимумов даже в растворе фонового электролита получить чрезвычайно непросто. Задача еще усложняется, если наряду с окислением гидроксид-ионов в этой же области потенциалов будет происходить электроокисление аниона глицина. Следуя методике анализа, предложенной в [1–4], представим кинетическую диаграмму анодного процесса на Au-электроде в фоновом щелочном электролите следующим образом (рис. 2). Здесь исходное состояние (1) – это свободный активный центр поверхности золота, изначально занятый молекулой воды; вершины графа отвечают последовательному превращению иона OH⁻: Au–OH_{ads}⁻, Au–OH_{ads}, Au–O_{ads} и Au₂O₃. Заполнение поверхности каждым типом адсорбционных центров равно соответственно Θ_1 , Θ_2 , Θ_3 , Θ_4 и Θ_5 ; положительным является обход цикла против часовой стрелки. Брутто-реакция:



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

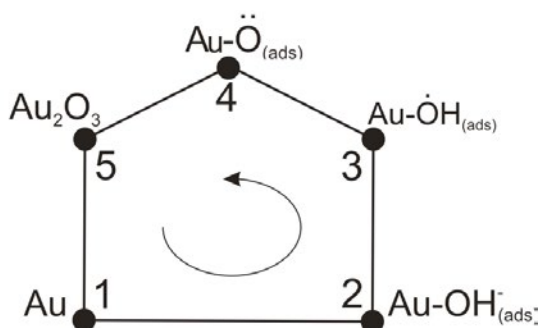


Рис. 2. Графо-кинетическая диаграмма адсорбционных и электрохимических процессов, протекающих на Au-электроде в щелочной среде в области потенциалов, предшествующих анодному выделению молекулярного кислорода

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

Каждой из этих стадий отвечает соответствующее ребро графа. Для упрощения расчетной процедуры использовали принцип лимитирующей стадии, а кинетические ситуации с сопоставимыми скоростями двух и более стадий не рассматривали.

Допустим, к примеру, что в области потенциалов анодного максимума A1 на i, E – зависимости (рис. 1) наиболее медленной является стадия (I), тогда как остальные квазиравновесны. Поскольку при этом $k_{12} \ll k_{ij}$ и $k_{21} \ll k_{ji}$, то после ряда преобразований выражение (7) удастся представить в достаточно простом виде:

$$i_{15} \approx i_{12} = 3F \left(\frac{k_{12}K_{23}K_{34}K_{45}K_{15}^{-1} - k_{21}}{1 + K_{23} + K_{23}K_{34} + K_{23}K_{34}K_{45} + K_{23}K_{34}K_{45}K_{15}^{-1}} \right). \quad (8)$$

В данном случае эффект кинетического сопряжения отдельных стадий проявляется через изменение величин Θ_1 и Θ_5 , каждая из которых определяется комплексом констант равновесий всех стадий процесса. Отметим, что используя процедуру [2–4], выражение (8) записано на основе достаточно простого графического алгоритма, анализируя структуру графа и не решая системы уравнений (1)–(3).

Последовательно полагая лимитирующими стадии (IIa), (IIIa) и (IVa), аналогичным образом получили выражения для скорости суммарной реакции окисления золота в щелочной среде в области потенциалов пиков A2, A3 и A4:

$$i_{15} \approx i_{23} = 3F \left(\frac{k_{23} - k_{52}K_{54}K_{43}K_{21}K_{15}}{1 + K_{21} + K_{21}K_{15} + K_{21}K_{15}K_{54} + K_{21}K_{15}K_{54}K_{43}} \right) \quad (9)$$

$$i_{15} \approx i_{34} = 3F \left(\frac{k_{34}K_{23} - k_{43}K_{15}K_{21}K_{54}}{1 + K_{21} + K_{23} + K_{21}K_{15}K_{54} + K_{21}K_{15}} \right) \quad (10)$$

$$i_{15} \approx i_{45} = 3F \left(\frac{k_{45}K_{23}K_{34} - k_{54}K_{21}K_{15}}{1 + K_{21} + K_{23} + K_{23}K_{34} + K_{21}K_{15}} \right). \quad (11)$$

Необходимые для проведения расчетов комплексы констант найдены методом «перебора», исходя из условия оптимального согласования положения каждого из расчетных и опытных анодных максимумов. Кроме того, определены величины константы скоростей прямых и обратных реакций (табл. 1). Отметим, что значения констант равновесия отдельных стадий по порядку величины совпадают со значениями констант, которые могут быть рассчитаны по

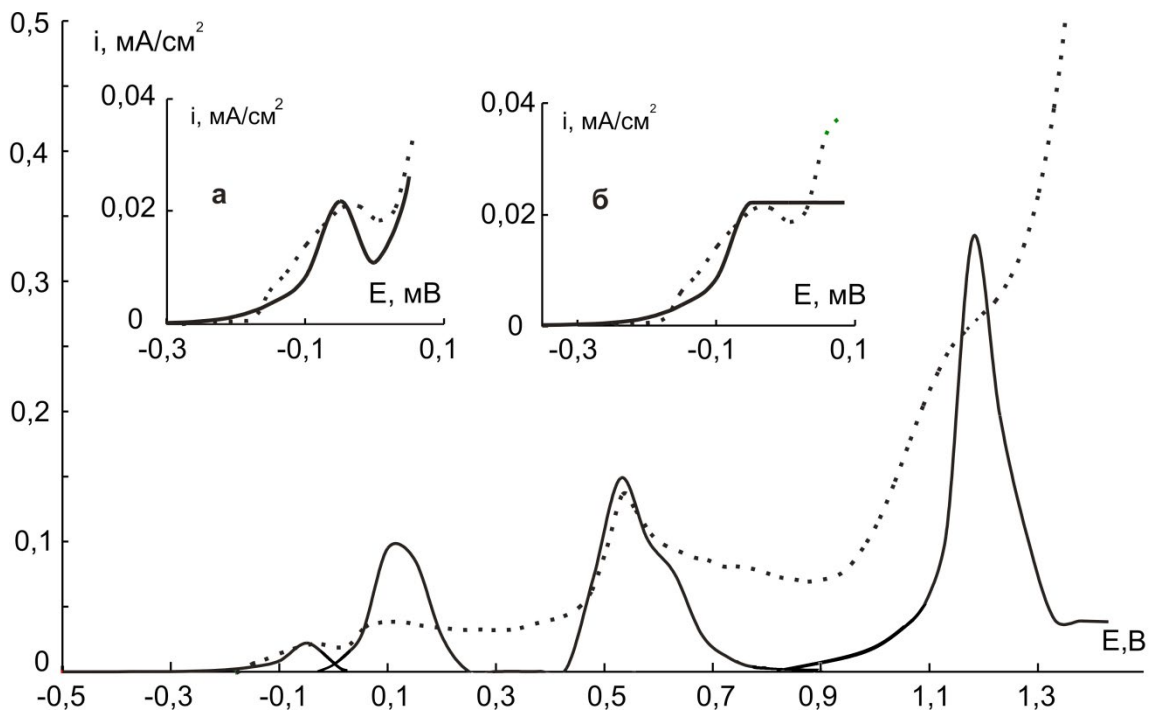
Таблица 1. Значения констант скоростей и равновесий парциальных реакций, протекающих в системе Au|OH⁻,H₂O

Константа	Ребро графа				
	(1↔2)	(2↔3)	(3↔4)	(4↔5)	(5↔1)
k_{ij}^0, c^{-1}	$2.5 \cdot 10^{-7}$	$1.0 \cdot 10^{-9}$	$6.5 \cdot 10^{-1}$	$2.5 \cdot 10^{-4}$	–
k_{ji}^0, c^{-1}	$1.7 \cdot 10^{-13}$	$2.5 \cdot 10^{15}$	$4.3 \cdot 10^{21}$	$2.5 \cdot 10^{29}$	–
K_{ij}^0	$1.5 \cdot 10^6$	$4.0 \cdot 10^{-25}$	$1.5 \cdot 10^{-22}$	$1.0 \cdot 10^{-33}$	$9 \cdot 10^{-74}$

известным справочным данным [32]. Расчет показал, что в рамках выбранных допущений положение каждого из четырех анодных максимумов тока на расчетной вольтамперограмме коррелирует с соответствующим пиком на экспериментальной i, E -зависимости (рис. 3). При этом, максимум A1 на расчетной вольтамперограмме удается получить, лишь полагая $\lambda \neq 0$. В противном случае вместо максимума в данной области потенциалов появляется горизонтальная площадка, что противоречит данным эксперимента (рис. 3, врезки а и б).

Система Au|Gly, OH⁻, H₂O. В общем случае анодные процессы в этой системе включают весь спектр реакций (I) – (XIII). Соответственно полный кинетический граф должен состоять из пяти взаимосвязанных циклов: анодные процессы на Au в растворе фона, то же, но с добавкой глицина,

анодные реакции доокисления формиат-ионов и цианид-ионов, а также растворение самого золота. Однако со сколь-либо заметной скоростью процессы образования OCN⁻ и Au(CN)^{(3-j)+} протекают лишь при высоких анодных потенциалах, а потому на данном этапе графо-кинетического анализа реакции (VIII) – (XIII) не рассматривали. То же касается и реакций (IVa) и (IVб), отвечающих формированию оксида золота (III) при потенциале пика A4, поскольку его положение и амплитуда практически не чувствительны к наличию глицина в растворе (рис. 1). В итоге кинетический анализ касается только области потенциалов, охватывающей анодные пики A1^{Gly}, A2^{Gly} и A3^{Gly}, т. е. ограничен рассмотрением сопряженных парциальных процессов адсорбции и анодного окисления анионов OH⁻ и Gly, а также доокислением HCOO⁻. Отвечающий им граф


Рис. 3. Расчетная вольтамперограмма, полученная в системе Au|OH⁻,H₂O в сравнении с экспериментальной (пунктир). Врезка: Область максимума A1 с учетом (а) и без учета частичного переноса заряда (б) в ходе адсорбции гидроксид-иона

содержит три взаимосвязанных цикла – а, б и в (рис. 4 А). Однако провести аналитическое описание процессов в рамках данного графа также достаточно сложно, поэтому дальнейшие упрощения вели на основании предположения, что стадии VI и VII протекают совместно. Результирующий граф содержит теперь лишь 2 цикла (рис. 4 Б), в котором стадия 1↔2 является общей. Соответственно константа равновесия K_{56} является мультипликативной, представляя собой произведение соответствующих констант равновесий стадий VI и VII, а потому раздельное определение последних в рамках данного упрощения невозможно.

Полагали, что в каждом цикле можно выделить лимитирующую стадию в соответствующей области потенциалов, кинетические закономерности которой и определяют форму парциальной анодной i, E -кривой. Резонно считать, что как и в растворе фонового электролита, с ростом E меняется природа лимитирующей стадии, а также природа частиц, участвующих в реакциях окисления в обоих ци-

клах. Рассмотрены наиболее вероятные кинетические ситуации:

Кинетический маршрут I. В области потенциалов максимумов $A1^{Gly} - A2^{Gly}$ в цикле **а** лимитирующей является стадия (2↔3), а в цикле **б** – стадия (5↔6). Общий анодный ток в этом случае должен складываться из парциальных токов анодного окисления анионов гидроксила i_{14} и глицина i_{17}^* :

$$i_{14} = 2Fk_{23} \times \left(\frac{K_{12}(k_{52} + k_{67}k_{71})}{k_{52}k_{67}k_{71}(1 + K_{21} + K_{14} + K_{71} + K_{14}K_{34} + K_{21}K_{52} + K_{67}K_{71})} \right) \quad (12)$$

$$i_{17} = 3Fk_{56} \times \left(\frac{K_{12}K_{25}}{(1 + K_{21} + K_{14} + K_{71} + K_{14}K_{34} + K_{21}K_{52} + K_{67}K_{71})} \right). \quad (13)$$

Кинетический маршрут II. В области максимума $A3^{Gly}$ в анодном процессе цикла **а** участвуют монаорадикалы $\dot{O}H$, тогда как в цикле **б** происходит

* Несмотря на то, что стадия 1↔7 является адсорбционной, количество адсорбата определяется скоростью процесса электроокисления глицина и доокисления формиата.

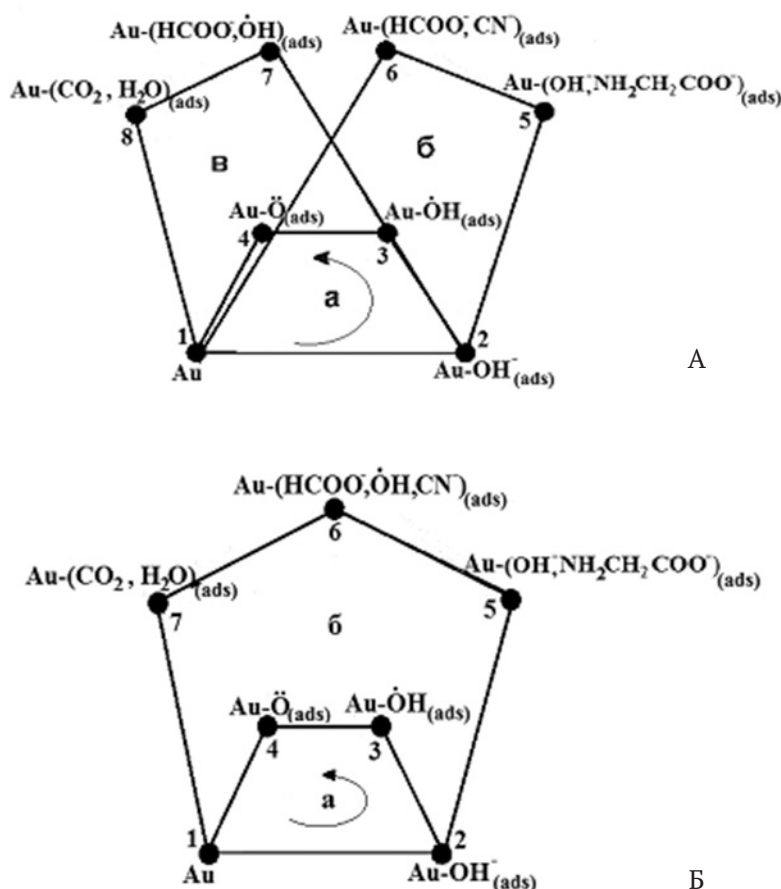


Рис. 4. Общий (А) и упрощенный (Б) кинетические графы сопряженных анодных процессов в системе $Au|Gly^-, OH^-, H_2O$ в области потенциалов анодных максимумов $A1^{Gly} - A3^{Gly}$

доокисление формиат-ионов. Если лимитирующими стадиями при этом будут (3↔4) и (6↔7), то:

$$i_{14} = 2Fk_{54} \times \left(\frac{K_{12}K_{25}}{k_{52}k_{65}k_{71}(1 + K_{21} + K_{41} + K_{71} + K_{21}K_{32} + K_{21}K_{52} + K_{21}K_{52}K_{65})} \right) \quad (14)$$

$$i_{17} = 3Fk_{67} \times \left(\frac{K_{12}K_{25}K_{56}(k_{41} + k_{32}k_{21})}{k_{52}k_{41}(1 + K_{21} + K_{41} + K_{71} + K_{21}K_{32} + K_{21}K_{52} + K_{21}K_{52}K_{65})} \right) \quad (15)$$

Кинетический маршрут III. Полагая, что природа лимитирующей стадии в цикле **б** не меняется с ростом анодного потенциала, т. е. общий ток складывается из парциальных токов окисления монарадикала OH и аниона глицина, лимитирующими могут быть процессы (3↔4) и (5↔6). При этом:

$$i_{14} = 2Fk_{54} \times \left[\frac{K_{25}(k_{52} + k_{67}k_{71})}{k_{52}k_{67}k_{71}(1 + K_{21} + K_{25} + K_{25} + K_{21}K_{17} + K_{21}K_{14} + K_{21}K_{17}K_{76})} \right] \quad (16)$$

$$i_{17} = 3Fk_{56} \times \left[\frac{K_{12}K_{25}(k_{41} + k_{32})}{k_{52}k_{41}(1 + K_{21} + K_{25} + K_{25} + K_{21}K_{17} + K_{21}K_{14} + K_{21}K_{17}K_{76})} \right] \quad (17)$$

Поскольку стадии (2↔5) и (1↔7) являются адсорбционными, в качестве лимитирующих их не рассматривали.

Во всех случаях скорость соответствующего парциального процесса определяется скоростью его лимитирующей стадии, тем не менее уравнения (12)–(17) содержат константы, отвечающие процессам обоих циклов, что собственно и отражает эффект их взаимовлияния.

Для численного расчета парциальных токов необходимо знание комплексов соответствующих констант, значения которых определялись, как и ранее, перебором. Отправной точкой в определении значений k_{ij}^o , k_{ij}^o и K_{ij}^o для парциальных фоновых процессов использовались величины констант, приведенные в табл. 1. Процедуру перебора завершали при достижении значений комплексов констант, приводящих к согласованию потенциалов максимумов расчетной и экспериментальной вольтамперограммы.

Расчетные парциальные вольтамперограммы, полученные в предположении о реализации какой-либо из трех возможных кинетических ситуаций, представлены на рис. 5 (а–г).

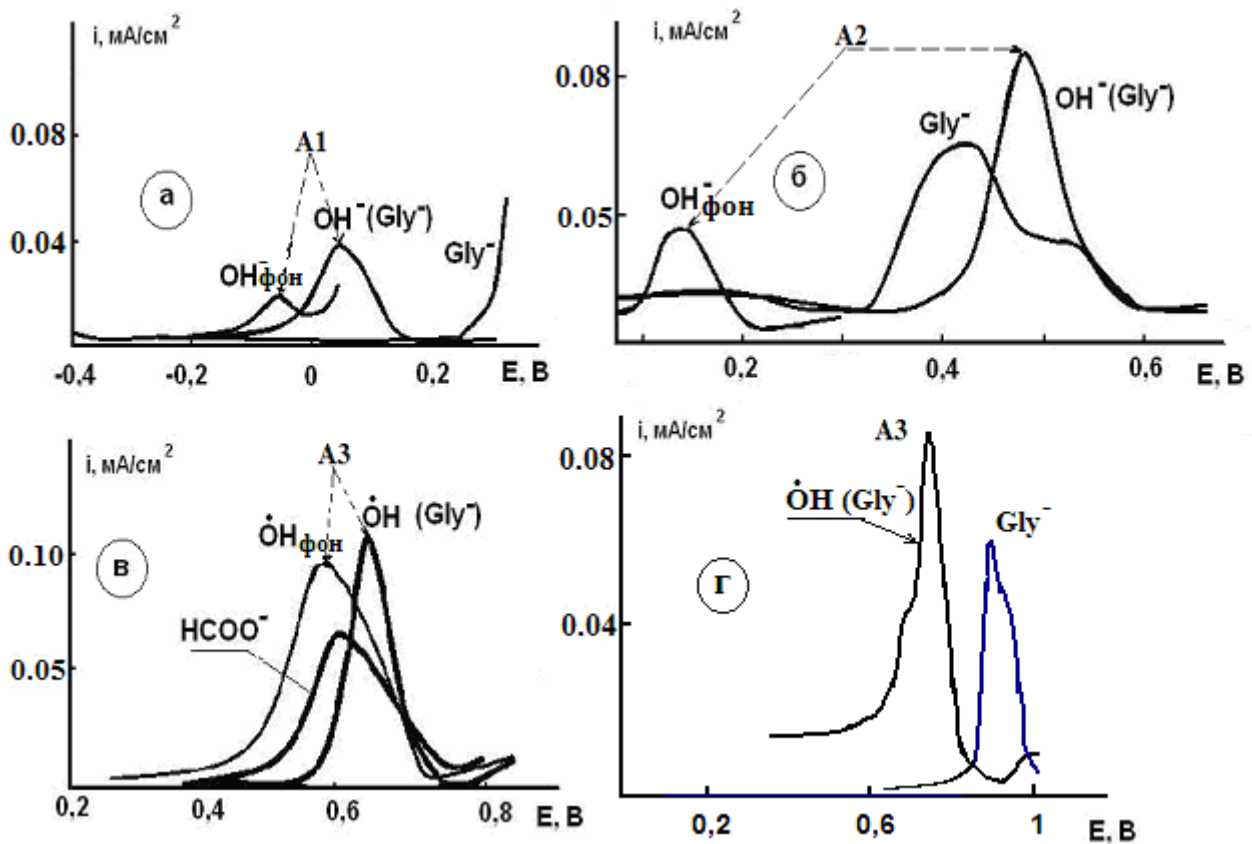


Рис. 5. Парциальные вольтамперограммы, рассчитанные в предположении, что реализуется I (а–б); II (в) или III вариант кинетической схемы (г)

В области потенциалов максимума A1 введение аниона глицина приводит к некоторому облагораживанию потенциала первого максимума на парциальной i, E -зависимости, отвечающей адсорбции OH^- с частичным переносом заряда (по сравнению с фоновым раствором), однако скорость электроокисления самого Gly^- в этой же области потенциалов пренебрежимо мала (рис. 5а).

Максимум A2 на парциальной кривой в системе $\text{Au}|\text{Gly}^-, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$, связанный с образованием OH , облагораживается гораздо более существенно по сравнению с аналогичным в растворе фона (рис. 5б). В данной области уже протекает и процесс электроокисления глицина, скорость которого максимальна при $E \approx 0.45$ В.

Анодный максимум A3 на парциальной i, E -зависимости, отвечающий электроокислению OH и образованию $\text{Au}-\ddot{\text{O}}$, в присутствии глицина также облагораживается, но в заметно меньшей степени (рис. 5в). Наряду с электроокислением глицина, здесь становится возможен и процесс доокисления формиат-ионов, достигающий максимальной скорости при $E \approx 0.60$ В.

Наконец, если предположить, что природа лимитирующей стадии для процессов с участием кислорода меняется, а для цикла б в любой области потенциалов лимитирующей является реакция электроокисления глицина ($5 \rightleftharpoons 6$), то реализуется кинетическая ситуация III. Соответствующие расчетные парциальные i, E -зависимости отражены на рис. 5г.

Характерно, что положение максимума на парциальной вольтамперограмме, отвечающей процессу $\text{OH} \rightarrow \ddot{\text{O}}$, остается при этом практически неизменным (рис. 5в и г). В то же время максимум на парциальной i, E -кривой окисления самого глицина сильно смещается в анодную область (рис. 5б и г), фактически попадая в область потенциалов анодного выделения кислорода. Последнее, однако, противоречит экспериментальным данным [10]. Таким образом, приходим к заключению, что в системе $\text{Au}|\text{Gly}^-, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$ по мере роста анодного потенциала последовательно реализуются кинетические ситуации I и II, а значит, действительно имеет место изменение природы лимитирующих стадий.

Принципиально, что в любой из рассмотренных областей потенциалов скорости парциальных реакций окисления адсорбированных частиц OH^- и OH существенно выше, чем электроактивных органических частиц. С позиций формальной кинетики «параллельно» идущих реакций это означает, что в системе $\text{Au}|\text{Gly}^-, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$ кинетика электропревращения аниона глицина главным образом определяется кинетическими особенностями процесса электроокисления гидроксид-ионов.

Суммарная вольтамперограмма, полученная сложением парциальных i, E -характеристик процессов с участием OH^- и Gly^- , отражена на рис. 6. На врезке к рисунку представлен фрагмент для области потенциалов пика A3^{Gly} , найденный при

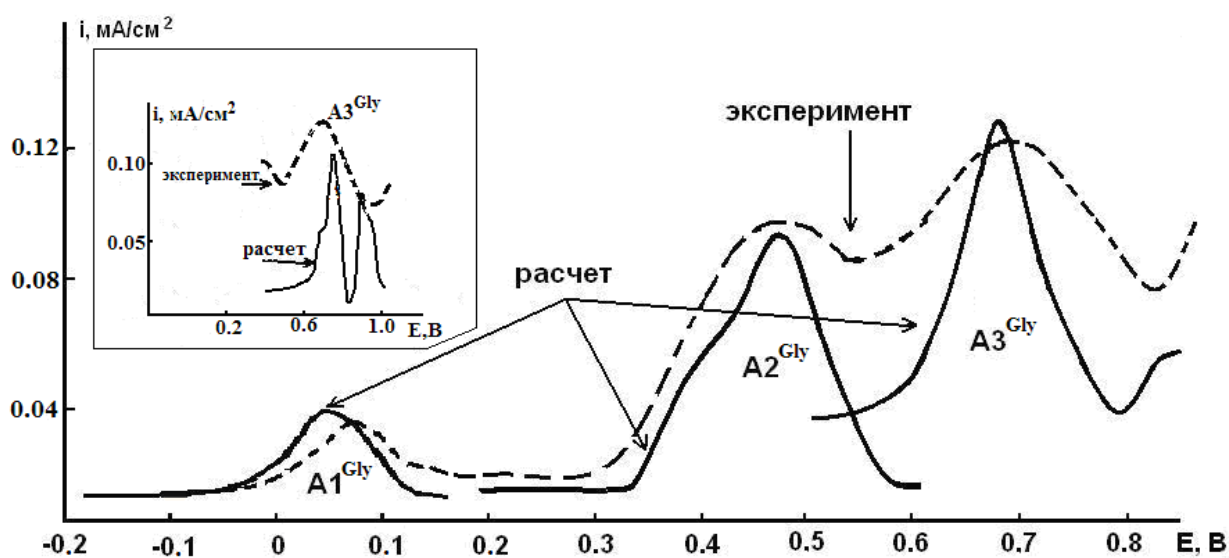


Рис. 6. Расчетная суммарная вольтамперограмма, полученная методом графо-кинетического анализа в предположении о реализации I и II варианта кинетической схемы; экспериментальная i, E -зависимость (пунктир). Врезка – фрагмент суммарной i, E -зависимости в области потенциалов максимума A3^{Gly} в предположении о реализации III варианта кинетической схемы анодного процесса окисления аниона Gly^-

допущении о реализации кинетической ситуации III. Несоответствие расчетной и опытной i, E -зависимости, как по положению максимума, так и по форме, еще раз подтверждает, что данный кинетический вариант окисления Gly не реализуется на практике.

В предположении о реализации I и II вариантов кинетической схемы положение максимумов на расчетной и экспериментальной вольтамперограммах практически совпадают между собой. Понятно, что в области потенциалов максимума $A1^{Gly}$ общая скорость процесса определяется только закономерностями электропревращения кислорода на золоте. В области максимума $A2^{Gly}$ вклад в общий ток анодного процесса вносит как реакция электроокисления OH^- -ионов, так и анионов глицина. Наконец, общий анодный процесс при потенциале $A3^{Gly}$ состоит уже из трех парциальных процессов: образования бирадикала кислорода, электроокисления формиат-иона, а также глицина, который в этой области окисляется хоть и с малой, но ненулевой скоростью.

Константы скоростей и равновесий процессов, протекающих в циклах а и б, рассчитанные из величин комплексов констант для парциальных реакций, представлены в табл. 2.

Анализ этих данных показывает, что значения формальных констант скоростей и констант равновесий электрохимических стадий $2 \leftrightarrow 3$ и $3 \leftrightarrow 4$ для реакций с совместным участием OH^- и Gly^- мало отличаются от аналогичных, полученных в системе $Au|OH^-, H_2O$, тогда как константы, характеризующие процесс адсорбции гидроксид-ионов заметно меняются в присутствии аниона глицина, что на наш взгляд, еще раз свидетельствует о «подчиненности» процессов электроокисления органических частиц кинетическим закономерностям анодных процессов с участием OH^- -ионов.

4. Выводы

1. Методом кинетических диаграмм проведен анализ анодных процессов в системе

$Au|Gly^-, OH^-, H_2O$ при ограниченном числе активных центров на поверхности золота. Подтверждено, что парциальные многостадийные реакции анодного окисления анионов глицина и гидроксила кинетически сопряжены.

2. Показано, что с ростом анодного потенциала природа лимитирующих стадий процессов как с участием частиц фона, так и органических частиц меняется. В противном случае, расчетные i, E -зависимости существенно отличаются от экспериментальных.

3. Формальные константы скоростей и равновесий электрохимических реакций с участием частиц фонового электролита, а также положение анодного максимума, связанного с образованием бирадикала кислорода, мало чувствительны к наличию в растворе Gly^- . При этом, скорости парциальных реакций окисления адсорбированных частиц OH^- и OH существенно выше, чем органических анионов (Gly^- и $HCOO^-$). Это свидетельствует, что в системе $Au|Gly^-, OH^-, H_2O$ кинетика процессов электроокисления Gly^- определяется кинетическими особенностями реакций электроокисления гидроксид-ионов.

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. Гольдштейн Б. Н., Волькенштейн М. В. Исследование нестационарных сложных мономолекулярных реакций методом графов. ДАН СССР. 1968;178: 386-388.
2. Гольдштейн Б. Н., Магаршак Д. Б., Волькенштейн М. В. Анализ моноsubstrатных ферментных реакций методом графов. ДАН СССР. 1970;191: 1172–1174.

Таблица 2. Значения констант скоростей и констант равновесий парциальных реакций, протекающих в системе $Au|Gly^-, OH^-, H_2O$

Константа	Ребро графа							
	1↔2	2↔3	3↔4	4↔1	2↔5	5↔6	6↔7	7↔1
k_{ij}^0, c^{-1}	$2.5 \cdot 10^{-2}$	$1.1 \cdot 10^{-9}$	$6.5 \cdot 10^{-1}$	$4.6 \cdot 10^{-22}$	$1.6 \cdot 10^4$	$6.0 \cdot 10^{-9}$	$6.0 \cdot 10^{-9}$	$9.0 \cdot 10^{-5}$
k_{ji}^0, c^{-1}	$4.2 \cdot 10^{-6}$	$9.7 \cdot 10^9$	$4.4 \cdot 10^{21}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	$7.2 \cdot 10^{-4}$	$7.0 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^4$
K_{ij}^0	$5.8 \cdot 10^5$	$1.1 \cdot 10^{-19}$	$1.5 \cdot 10^{-22}$	$2.2 \cdot 10^{-18}$	$1.6 \cdot 10^6$	$8.3 \cdot 10^{-6}$	$8.5 \cdot 10^{-4}$	$6.9 \cdot 10^{-7}$

3. 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.
4. 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.
5. 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>
6. Zhen Ch.-H. 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>
7. Beltowska-Brzezinka M., Uczak T., Holze R. Electrocatalytic oxidation of mono- and polyhydric alcohols on gold and platinum. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1997;27: 999–1011. <https://doi.org/10.1023/a:1018422206817>
8. 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)
9. 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>
10. 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>
11. 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>
12. Martins M. E., Córdova O. R., Arvia A. J. The potentiodynamic electroformation and electroreduction of the O-containing layer on gold in alkaline solutions. *Electrochim. 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)
13. 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)
14. 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>
15. 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;1413(5): 1291–1298. <https://doi.org/10.1149/1.2054912>
16. 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.
17. 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>
18. Феттер К. *Электрохимическая кинетика*. М.: Химия; 1967. 856 с.
19. 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)
20. Нечаев И. В., Введенский А. В. Квантовое-химическое моделирование адсорбции гидроксид-аниона 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>
21. Patrio 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)
22. 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>
23. Сафронов А. Ю., Кристинсен П. А. ИК-спектроскопические характеристики поверхности золотого электрода в растворах с различным pH. *Электрохимия*. 1990;26(7): 869–873.
24. 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>
25. 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>

26. 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)

27. 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>

28. 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>

29. 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>

30. Burke L.D., Nugent P.F. The electrochemistry of gold: II the electrocatalytic behaviour of the metal in aqueous media. *Gold Bull.* 1998;31: 39–49. <https://doi.org/10.1007/bf03214760>

31. Brown D. H., Smith W. E., Fox P., Sturrock R. D. The reactions of gold (0) with amino acids and the significance of these reactions in the biochemistry of gold. *Inorganica Chimica Acta*. 1982;(67): 27–30. [https://doi.org/10.1016/s0020-1693\(00\)85035-5](https://doi.org/10.1016/s0020-1693(00)85035-5)

32. Сухотин А. М. *Справочник по электрохимии*. М.: Химия, 1981. 487.

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 10.04.2023; одобрена после рецензирования 19.04.2023; принята к публикации 15.06.2023; опубликована онлайн 25.06.2024.