

ЭФФЕКТ ШЕРОХОВАТОСТИ ПОВЕРХНОСТИ В КИНЕТИКЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

ОБЗОР

© 2017 О. А. Козадеров

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394018 Воронеж, Россия
e-mail: ok@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 13.02.2017 г.

Аннотация. В обзоре дается анализ и проведено обобщение представленных в литературе данных о роли геометрической неоднородности поверхности твердых тел в кинетике гетерогенных процессов. Дана обобщенная классификация шероховатых поверхностей по типу и размеру неровностей. Описаны подходы к математическому описанию нефрактальных и фрактальных межфазных границ, а также методы моделирования диффузионно-контролируемых процессов с учетом эффекта шероховатости.

Ключевые слова: шероховатость поверхности, математическое моделирование, нестационарные процессы, диффузия, массоперенос.

ВВЕДЕНИЕ

Экстенсивные параметры кинетики любой гетерогенной реакции или адсорбционного процесса должны быть нормированы на площадь реакционной поверхности. Только в случае идеально гладких поверхностей жидких фаз (например, ртути) процедура нормировки сводится к делению на площадь видимой поверхности. Для поверхности твердого монокристалла характерна морфологическая нерегулярность, которая вызвана наличием адсорбированных чужеродных атомов и молекул или дефектов структуры [1, 2] (моно- и полиатомные ступени, кинки, питтинги, холмы, выступы, впадины). Наличие на поликристаллической поверхности зерен и кристаллитов разного размера, а также их границ и чужеродных включений приводит к нерегулярности как атомного, так и более крупного масштаба.

Под шероховатостью будем понимать морфологическую, или геометрическую неоднородность поверхности, причиной которой являются неровности над-атомного уровня.

Для количественного описания шероховатости поверхности твердой фазы используют две взаимосвязанные меры площади [3]. Истинная (микроскопическая) площадь S равна сумме площадей всех выступов и впадин. Геометрическая (видимая, макроскопическая) площадь S_g равна площади

проекции межфазной границы, найденной по ее срезу перпендикулярно средней нормали. Истинная и геометрическая площади поверхности могут совпадать, только если она является идеально гладкой. В случае твердых фаз параметр S всегда превышает S_g , а соответствующее отношение равно фактору шероховатости поверхности [4]:

$$f_r = S/S_g. \quad (1)$$

Универсального метода измерения S и f_r не существует, так как все известные подходы применимы к ограниченному числу физико-химических систем. Более того, физический смысл истинной площади поверхности, а значит и фактора шероховатости, зависит от метода их измерения, от теоретической модели, на которой основан этот метод, а также от условий его применения. Для данной поверхности, вообще говоря, можно найти несколько разных значений S и f_r в зависимости от характеристик метода.

Так, общепринятым для определения истинной площади твердых тел считается метод Брунауэра–Эмметта–Теллера, в основе которого лежит анализ *ex situ* изотермы адсорбции различных пробных молекул из газовой фазы [5]. К недостаткам такого метода относится необходимость извлечения образца из среды, а также неоднозначность найденной величины S , которая фактически пропорциональна площади, занимаемой одной пробной молекулой.

Очевидно, что значения истинной площади S и фактора шероховатости f_r , полученные в условиях эксперимента, максимально близких к режиму, в котором оно будет использовано, являются оптимальными. Следуя [6–8], укажем научно обоснованные физико-химические методы *in situ* определения этих параметров. Емкостные методы основаны на определении дифференциальной емкости двойного электрического слоя (ДЭС) [9–13]. В основе адсорбционных методов лежит измерение заряда, отвечающего десорбции или адсорбции пробных частиц [14–18]. Наконец, диффузионно-кинетические методы базируются на определенном соотношении между площадью электрода и транзитом силы тока [19, 20].

Величины S и f_r являются интегральными, ибо с их помощью невозможно охарактеризовать локальные морфологические характеристики, а также микроструктуру, микрорельеф, распределение неровностей по высоте и т.д. Для решения этих задач используются такие информативные методы, как сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) и атомно-силовая микроскопия (АСМ), базирующиеся, как известно, на получении массива данных о профиле поверхности при помощи электронного или оптического зондирования [21–35]. К сожалению, результаты определения морфологических характеристик этими методами все же не являются вполне однозначными, так как найденные параметры микрогеометрии зависят от размера области сканирования [36, 37]. Подход, предполагающий использование как интегральных, так и микроскопических параметров [38] при анализе морфологии твердой поверхности, по-видимому, является наиболее корректным.

Поверхностная шероховатость зачастую рассматривается в рамках фрактального подхода [39]. Элементарная геометрия позволяет адекватно описать только регулярные поверхности и оперирует с топологической (R_{top}) и евклидовой (R_E) размерностями пространства. Идеально гладкая поверхность характеризуется параметрами $R_{top} = R_E = 2$. Для шероховатой поверхности независимо от степени морфологической нерегулярности $R_{top} = 2$ и $R_E = 3$, поэтому ни топологическая, ни евклидова размерность не позволяют сделать вывод, насколько разупорядоченной является рассматриваемая поверхность. Значение же фрактальной размерности удовлетворяет условию $R_{top} \leq R_f \leq R_E$, причем с ростом шероховатости параметр R_f увеличивается. Поверхность, для которой фрактальная и топологическая размерности близки, относят к слабо

разупорядоченным, в случае же $R_f > R_{top}$ – к сильно разупорядоченным. Значение R_f для твердых фаз позволяют определить методы СТМ и АСМ [21–23].

Получены многочисленные экспериментальные данные, подтверждающие немаловажную роль макрогеометрической формы электрода [40–44] и морфологической неоднородности поверхности твердой фазы в кинетике гетерогенных процессов [45–55], значения адсорбционных [9, 30, 56, 57] и адгезионных [58] характеристик поверхности, а также емкости ДЭС [9, 12, 56, 59], импеданса и адмиттанса [60–66].

Особенно важным следует признать исследование роли морфологической нерегулярности реакционной поверхности в кинетике диффузионно-контролируемых процессов, когда необходимо решить нетривиальную задачу по нахождению параметров диффузионных зон, формирующихся зачастую с обеих сторон поверхности раздела взаимодействующих фаз. При этом следует учитывать, что корректное описание эффекта шероховатости является достаточно сложной проблемой, если гетерогенный физико-химический процесс контролируется стадией массопереноса. В случае если брутто-процесс контролируется некой кинетической стадией, то количественный учет фактора шероховатости реакционной поверхности сводится к замене геометрической площади S_g на истинную S . Однако такой подход неприемлем в диффузионном и смешанно-кинетическом режиме. Дело в том, что кинетические соотношения, описывающие нестационарный массоперенос, должны быть получены решением задачи по поиску пространственно-временного профиля концентрации диффузанта, формирующегося вблизи шероховатой межфазной поверхности. Очевидно, что такое решение не сводится лишь к нормировке потока или концентрации диффузанта, найденных для идеально гладкой плоской поверхности, на фактор шероховатости.

Обобщение литературных данных о роли геометрической неоднородности межфазных границ в кинетике гетерогенных процессов, способах математического описания шероховатых поверхностей, их классификация по типу и размеру неровностей, а также анализ подходов к физико-химическому моделированию диффузионно-контролируемых процессов с учетом эффекта шероховатости составляют задачи данного обзора.

1. КЛАССИФИКАЦИЯ ШЕРОХОВАТЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Согласно [29], морфологически нерегулярные поверхности можно разделить на слабо и сильно разупорядоченные, однако однозначный критерий такого разделения не указывается. По-видимому, к слабо разупорядоченным следует отнести поверхности, структурно неоднородные на атомном уровне. Сильно разупорядоченными, по [29], являются все поверхности, шероховатые на надатомном уровне. Ясно, что такое разделение не позволяет судить ни о степени разупорядоченности поверхности, ни о геометрических характеристиках микрорельефа.

В работе [30] более обоснованно выделяются три уровня шероховатости: атомная, микроскопическая и макроскопическая. Последняя возникает, если неровности имеют размер порядка миллиметра и выше. Атомная шероховатость, как и в [29], связывается с наличием ступеней, кинков и других неровностей атомного масштаба со средним размером < 1 нм. Соответственно к микроскопическому типу, согласно [30], следует отнести все шероховатые поверхности с характеристичным размером неровностей от 1 нм до 0.1 мм. Хотя границы между указанными типами достаточно условны, такое деление четко соответствует двум описанным выше мерам площади поверхности электрода: истинная площадь учитывает микроскопическую шероховатость, а геометрическая соответствует лишь макроскопической шероховатости. В зависимости от того, к какому типу поверхностных неровностей чувствителен данный кинетический параметр гетерогенного физико-химического процесса, в характеризующем его уравнении должна использоваться либо S , либо S_g . Однако в общем случае из-за значительного разброса значений размера неровностей следует ожидать сложного, нелинейного влияния S или f_r на исследуемый экстенсивный параметр (в электрохимических измерениях, прежде всего, на силу тока).

Согласно [31], к микрошероховатым поверхностям относятся системы с характеристичным размером неровностей, не превышающим длины волны падающего на твердую поверхность света. Показано, что такие поверхности, в свою очередь, могут быть разделены на две группы. Первая включает слабо микрошероховатые поверхности, для которых характеристичный размер неровностей в направлении, перпендикулярном границе раздела (средняя высота $\bar{\epsilon}$) намного меньше характеристичных размеров неровностей вдоль поверхности,

то есть среднего расстояния между неровностями $\bar{\lambda}$. Во вторую группу следует включить сильно микрошероховатые поверхности, у которых величины $\bar{\epsilon}$ и $\bar{\lambda}$ одного порядка.

Указанное разделение является физически обоснованным и экспериментально подтвержденным: оптические свойства слабо- и сильношероховатых поверхностей исследуемых в [31] металлов (*Ag*, *Au* и *Cu*) заметно различаются как качественно, так и количественно. Оказалось, что распределение неровностей подчиняется гауссовому закону, который характеризуется двумя параметрами: среднеквадратичной высотой и длиной корреляции (аналог среднего расстояния между неровностями).

Деление на слабую, среднюю и сильную шероховатость поверхности предлагается и в [32], но в качестве критерия используется не отношение $\bar{\epsilon}/\bar{\lambda}$, а фактор шероховатости. Так, к слабошероховатым относятся поверхности с $(f_r - 1) \ll 1$ (полированные монокристаллы); к среднешероховатым – с $(f_r - 1) \sim 1$ (полированные поликристаллические электроды); к сильношероховатым – с $(f_r - 1) \gg 1$ (катализаторы с развитой поверхностью, пористые электроды и т.д.).

Заметим, что классификация шероховатых поверхностей только по величине отношения характеристичных размеров неровностей недостаточно информативна, так как оперирует лишь с относительными параметрами и не позволяет судить об абсолютных размерах неровностей. На наш взгляд, описанные выше классификации (по степени структурной неоднородности и размеру неровностей) могут быть объединены с учетом следующих предпосылок:

- характеристичные размеры неровностей $\bar{\epsilon}$ и $\bar{\lambda}$ много меньше линейных размеров твердой фазы;

- все микрошероховатые поверхности подразделяются на три типа: наношероховатые (размеры неровностей которых лежат в интервале 10^{-9} – 10^{-7} м); собственно микрошероховатые (10^{-7} – 10^{-5} м); миллишероховатые (10^{-5} – 10^{-3} м);

- поверхности с размером неровностей выше 10^{-3} м целесообразно отнести к макрошероховатым;

- каждая из этих поверхностей, в свою очередь, может быть слабо-, средне- и сильношероховатой, но уже в зависимости от отношения характеристичных размеров неровностей, то есть, по сути, величины f_r . К примеру, поверхность является слабо микрошероховатой, если для нее значения $\bar{\epsilon}$

и $\bar{\lambda}$ лежат в интервале $10^{-7} \div 10^{-5}$ м, а $\bar{\epsilon} \ll \bar{\lambda}$ ($f_r - 1 \ll 1$). Если же $\bar{\epsilon}$ и $\bar{\lambda}$ порядка нанометров, но $\bar{\epsilon}/\bar{\lambda} \sim 1$, то это средняя наношероховатость.

В случае фрактальной поверхности в качестве критерия классификации естественным образом выступает ее фрактальная размерность R_f [29, 39]. При условии $R_f \approx R_{top}$ поверхность относится к слабо разупорядоченным; если $R_f > R_{top}$ – к сильно разупорядоченным.

Для более детального анализа свойств фрактальных поверхностей их дополнительно разделяют на самоподобные изотропные и самоаффинные анизотропные. В основе такого деления лежит основное свойство фракталов – инвариантность к масштабному преобразованию. При этом если поверхность инвариантна к изменению масштаба во всех пространственных направлениях, то она является самоподобным фракталом и относится к изотропным. Примером самоподобных фрактальных поверхностей служит поверхность дендритов кристаллов, полученных электроосаждением, а также внутренняя поверхность пористого электрода. Если же инвариантность масштабирования соблюдается лишь в одном направлении, то поверхность следует отнести к анизотропным самоаффинным фрактальным поверхностям. К ним относятся колончато-структурированные металлические пленки, полученные осаждением из пара. СТМ-изображения таких пленок при разном увеличении подтверждают независимость топографии поверхности от масштаба увеличения.

Обобщенная классификация поверхностей твердых фаз приведена на рис. 1. Она справедлива для непрерывных (без разрыва материала) поверхностей. Если же электрод изготовлен из малых металлических частиц, диспергированных в пористый электропроводящий субстрат, то его поверхность относится к прерывистым, которые в настоящей работе не рассматриваются.

2. ШЕРОХОВАТОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ И ДИФфуЗИОННЫЙ МАССОПЕРЕНОС

Диффузионный поток J^{diff} вещества, участвующего в гетерогенном диффузионно-контролируемом процессе, пропорционален площади фронта диффузионного поля S^{diff} на расстоянии от поверхности раздела фаз, соответствующем толщине диффузионного слоя [3]. Фронт диффузии, формирующийся вблизи идеально гладкой поверхности жидкой фазы, полностью повторяет ее профиль, поэтому S^{diff} равна геометрической площади, которую и нужно использовать в расчетах. В случае же твердой шероховатой поверхности площадь диффузионного фронта зависит от времени измерения диффузионного потока (рис. 2).

В начальный период образования диффузионной зоны ее толщина δ не превышает размеров неровностей поверхности. Очевидно, что в таком случае профиль диффузионного фронта полностью отвечает микрошероховатому рельефу поверхности. Как следствие, поток диффузии должен быть нормирован на истинную площадь поверхности S .

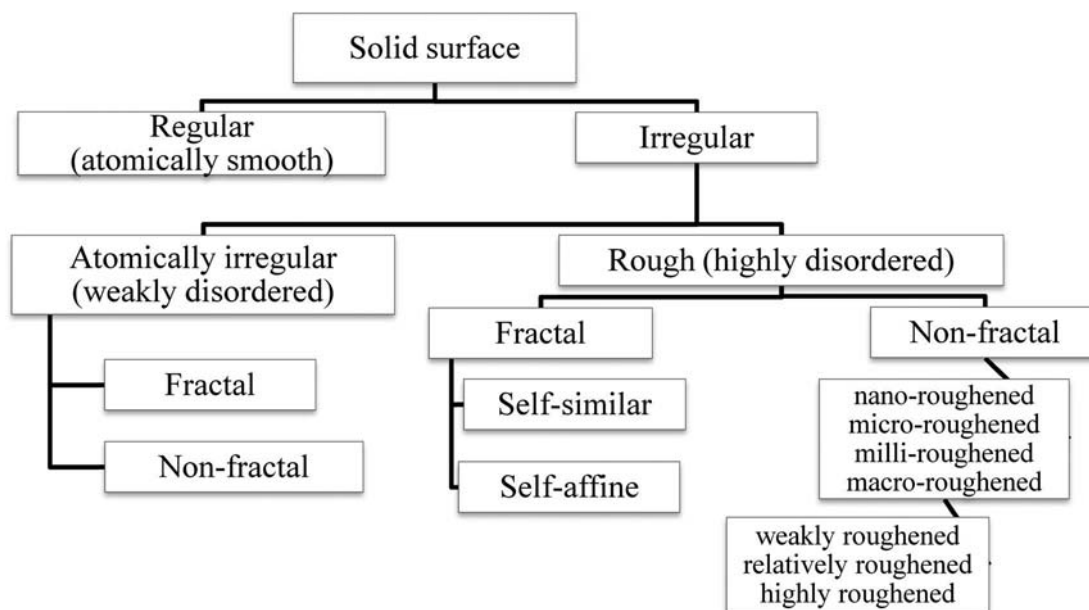


Рис. 1. Классификация твердых поверхностей по степени нерегулярности
[Fig. 1. Classification of solid surfaces by the irregularities type and level]

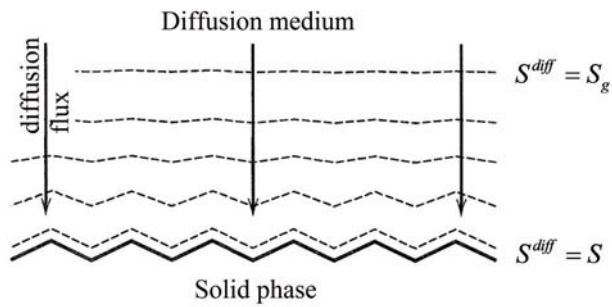


Рис. 2. Диффузионное поле (пунктир) вблизи шероховатой поверхности в разные моменты времени диффузионно-контролируемого процесса

[Fig. 2. The diffusion field (dashed line) near a rough surface at different times of some diffusion-controlled process]

С течением времени параметр δ растет, а фронт диффузии становится все менее чувствительным к микро- и тем более наносероховатости поверхности, причем $S_g < S^{diff} < S$. Наконец, если δ намного превысит наибольший размер неровности, диффузионный фронт станет плоским, а для нормировки потока диффузии следует воспользоваться уже геометрической площадью реакционной поверхности.

Опытные данные подтверждают, что шероховатость межфазной поверхности и диффузионный поток вещества тесно взаимосвязаны. Так, в [67] обнаружен существенный рост скорости массопереноса при переходе от гладкой к шероховатой поверхности фазы. Роль фактора шероховатости в значении диффузионных параметров исследована в [68–72] на никелевых поверхностях с регулируемой модельной шероховатостью. Обнаружено, что при увеличении отношения средней высоты неровностей $\bar{\epsilon}$ к среднему расстоянию между ними $\bar{\lambda}$ растет скорость редокс-перехода в системе феррицианид/ферроцианид [70, 71]. Отметим, что искусственные неровности на поверхности изученных фаз по размеру не превышали 1 мм. Учитывая, что в водном растворе коэффициент диффузии ионов $D([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}) \sim 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$, а толщина диффузионной зоны $\delta = \{2D([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-})t\}^{1/2}$, то в момент времени $t = 100 \text{ с}$ параметр $\delta \approx 0.1 \text{ мм}$, что намного меньше среднего размера неровностей. Как следствие, повышение скорости процесса связано именно с увеличением S .

Увеличение массопотока с ростом шероховатости межфазной поверхности подтверждается и на примере иных физико-химических процессов, включая мембранное разделение газов [73], пер-

порацию [74] или обратный осмос [75, 76], а также перенос водорода через пленку медно-палладиевого сплава [77, 78]. Расчет показывает [74, 79, 80], что причиной такого эффекта всегда является рост истинной площади межфазной поверхности. Однако диффузионный поток не всегда пропорционален фактору шероховатости, – большое значение имеют толщина диффузионного слоя и размер неровностей поверхности.

Таким образом, эффект шероховатости поверхности твердой фазы в транзитных диффузионно-кинетических измерениях является нелинейным, а его количественный вклад определяется соотношением между размером неровностей, коэффициентом диффузии и временем регистрации кинетических кривых. Строгое количественное обоснование нелинейного характера эффекта шероховатости в физикохимии гетерогенных процессов проводится методом теоретического моделирования.

3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭФФЕКТА ШЕРОХОВАТОСТИ

Для теоретического описания физико-химических процессов, кинетика которых в известной степени определяется спецификой микрогеометрии нерегулярной реакционной поверхности, используется нефрактальный подход. Для него характерно теоретическое моделирование собственно шероховатой поверхности с помощью аналитических [81–83] и случайных [84–86] функций или же гетерогенных процессов на такой поверхности, к примеру, методом Монте-Карло [87–91]. Количественный вклад эффекта шероховатости поверхности в значение кинетических параметров определяется решением дифференциальных уравнений, описывающих рассматриваемую физико-химическую задачу. Граничные условия этой задачи включают математическую функцию профиля поверхности.

Решение подобных задач проводят, применяя различные математические методы. Так, при помощи интегральных преобразований Лапласа, Лапласа-Карсона или Фурье [92–94] задачу упрощают путем снижения числа независимых переменных, что позволяет получить ее аналитическое решение. С использованием метода возмущений [95] и разделения переменных [92] задается процедура поиска и формат итогового решения. В методе возмущений окончательный результат находят в виде разложения в ряд по малому параметру $\bar{\epsilon} / \bar{\lambda} < 1$. Именно с использованием метода возмущений К. Вагнером [96] впервые осуществлен теоретический анализ

диффузионно-контролируемого селективного окисления бинарного сплава с движущейся шероховатой границей раздела и сформулированы условия ее морфологической устойчивости.

Альтернативный аналитический метод разделения переменных изначально представляет искомую характеристику в форме произведения нескольких функций, зависящих от разных переменных. Оба указанных метода достаточно точны лишь в определенном, зачастую весьма узком диапазоне значений фактора шероховатости, хотя и дают универсальный результат, не зависящий от характера пространственного распределения и формы неровностей.

Существенное ограничение применимости обоих методов – представление искомой функции в виде бесконечного ряда, ибо это заметно осложняет анализ полученных результатов. Кроме того, аналитическое решение применимо, если поверхность является сравнительно гладкой, и ее фактор шероховатости относительно мал. Соответственно его использование в реальных физико-химических системах достаточно ограничено. Численные методы решения дифференциальных уравнений позволяют обойти такие ограничения, а также определить границы применимости аналитического подхода к выявлению вклада эффекта шероховатости в кинетику гетерогенного процесса. Так, численный метод конечных элементов [97] основан на дискретизации непрерывной задачи и аппроксимационном описании исходной задачи системой алгебраических уравнений.

Нефрактальный подход широко применяется при решении теоретических задач по установлению роли шероховатости поверхности твердой фазы в кинетике гетерогенной реакции, лимитируемой диффузией [98–106]. Обобщая полученные результаты, можно сделать вывод о нелинейном влиянии фактора шероховатости межфазной поверхности на экстенсивные физико-химические параметры процесса. К примеру, диффузионный импеданс Варбурга Z и токовый транзит $I(t)$, регистрируемые на шероховатом электроде заданного профиля с $f_r < 1.5$ описываются следующим образом:

$$Z(\omega) = Z_f(\omega) \cdot \varphi(\omega), \quad (2)$$

$$I(t) = I_f(t) \cdot \varphi(\delta). \quad (3)$$

Здесь $Z_f(\omega)$ и $I_f(t)$ отвечают соответственно значению импеданса Варбурга и токовому транзитному на электроде с идеально гладкой плоской поверхностью.

Функция $\varphi(\delta)$ зависит от характеристичных размеров неровностей, а также от толщины диф-

фузионной зоны δ , причем если $\delta \rightarrow 0$, то $\varphi(\delta) \rightarrow f_r$, а при $\delta \rightarrow \infty$ функция $\varphi(\delta) \rightarrow 1$. В свою очередь, поправочная функция $\varphi(\omega)$ меняется в зависимости от частоты переменного тока ω . Если $\omega \rightarrow 0$, то функция $\varphi(\omega) \rightarrow 1$, тогда как при высоких частотах ($\omega \rightarrow \infty$) функция $\varphi(\omega) = f_r$.

Иными словами, если толщина диффузионного либо осциллирующего концентрационного слоя намного превышает средний размер неровностей, то скорость диффузионного массопереноса является нечувствительной к микрогеометрии шероховатой поверхности и пропорциональна видимой площади электрода. Иная ситуация наблюдается в импульсной хроноамперметрии и в высокочастотной импедансометрии, когда пограничный слой повторяет поверхностный микропрофиль. В таком случае в расчетах импеданса и силы тока необходимо учесть истинную площадь поверхности. В целом функции φ нелинейно снижаются с частотой или во времени от f_r до единицы. Очевидно, такой нелинейный характер эффекта шероховатости в значении диффузионного тока или импеданса существенно затрудняет их нормировку, ибо требует, как минимум, оценки границ зоны нелинейности.

Для достаточно общего описания шероховатой поверхности, когда не принципиальна форма, абсолютные и относительные размеры неровностей, а также характер распределения их по поверхности, используется фрактальный подход [107–128]. Как отмечалось выше, для характеристики степени морфологической нерегулярности используется фрактальная размерность R_f . Фрактальный подход, в основном, используется для высокоразвитых, пористых фаз и особенно эффективен, если нужно знать только суммарный отклик гетерогенной системы на эффект шероховатости, ибо в детализации геометрии в таком случае нет необходимости, тем более что на микроуровне она либо неизвестна, либо не воспроизводится.

Фрактальные профили могут быть математически смоделированы, например, с использованием диапазонно ограниченной непрерывной модифицированной одномерной функции Вейерштрасса [39, 129, 130]:

$$W_{R_f, \Omega, b}(\bar{\varepsilon}, \lambda_{\max}, x) = \bar{\varepsilon} \left[\sum_{\xi=0}^{\Omega} (R_f - 1)^{\xi} \cos \left(b^{\xi} \frac{2\pi x}{\lambda_{\max}} \right) \right]. \quad (4)$$

Она характеризуется фрактальной размерностью R_f и представляет собой суперпозицию из конечного числа Ω индивидуальных гармоник с параметром пространственно-волнового масштабирования $b > 1$ (рис. 3). В случае двумерных гофри-

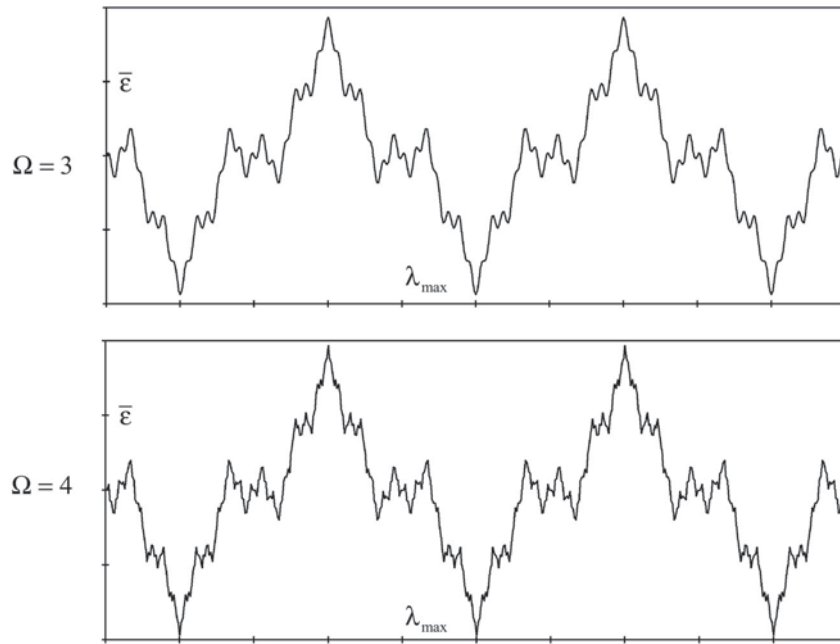


Рис. 3. Профили электродных поверхностей, моделируемых модифицированной функцией Вейерштрасса $W_{R_f, \Omega, b}(\bar{\epsilon}, \lambda_{\max}, x)$ при $R_f = 1.5$ и $b = 3$
[Fig. 3. Electrode surface profiles simulated using the modified Weierstrass function $W_{R_f, \Omega, b}(\bar{\epsilon}, \lambda_{\max}, x)$ at $R_f = 1.5$ and $b = 3$]

рованных профилей выполняется условие $1 < R_f < 2$. Данная функция проявляет свойство самоподобия в пределах конечного диапазона разрешения (рис. 4), ибо параметр $\Omega \rightarrow \infty$ только для неограниченной функции Вейерштрасса. Индивидуальные гармоники моделируемого таким образом фрактального профиля характеризуются парциальными длинами волн $\lambda_{\max}/b^\zeta = \lambda_\zeta$ ($\zeta = 0, 1, 2, \dots, \Omega$), значения которых лежат в интервале от $\lambda_{\min} = \lambda_\Omega \equiv \lambda_{\max}/b^\Omega$ до λ_{\max} .

Расширением спектра применимости функции Вейерштрасса к описанию реальных поверхностей является ее рандомизация [39, 131, 132]. Она достигается, в том числе, введением в уравнение (4) некоторой произвольной фазы ϕ , подчиняющейся нормальному распределению с нулевым математическим ожиданием и единичной дисперсией. В итоге генерируется диапазонно ограниченная случайная фрактальная функция Вейерштрасса–Мандельброта, удовлетворительно описывающая статистически шероховатую поверхность (рис. 5):

$$W_{R_f, \Omega, b, \phi}(\bar{\epsilon}, \lambda_{\max}, x) = \bar{\epsilon} \left\{ \frac{2[1 - b^{2(R_f - 1)}]}{1 - b^{2\Omega(R_f - 1)}} \right\}^{1/2} \left[\sum_{\zeta=0}^{\Omega-1} b^{(R_f - 1)\zeta} \sin\left(b^\zeta \frac{2\pi x}{\lambda_{\max}} + \phi_\zeta\right) \right]. \quad (5)$$

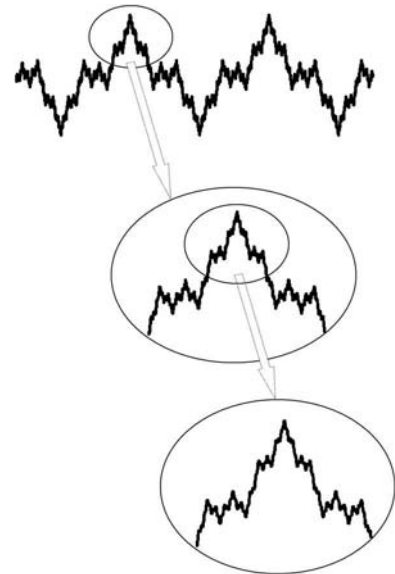


Рис. 4. Масштабирование фрактальной функции Вейерштрасса
[Fig. 4. Scaling of the fractal Weierstrass function]

В работах А. Мехота [133, 134] впервые обращено внимание на возможность использования фракталов для описания как шероховатой поверхности, так и электрохимического отклика нерегулярных межфазных границ. Наиболее систематичным, обоснованным и апробированным следует признать подход Л. Никоша и Т. Пайкоши [113, 114, 135–140], применяемый ими для расчета основных

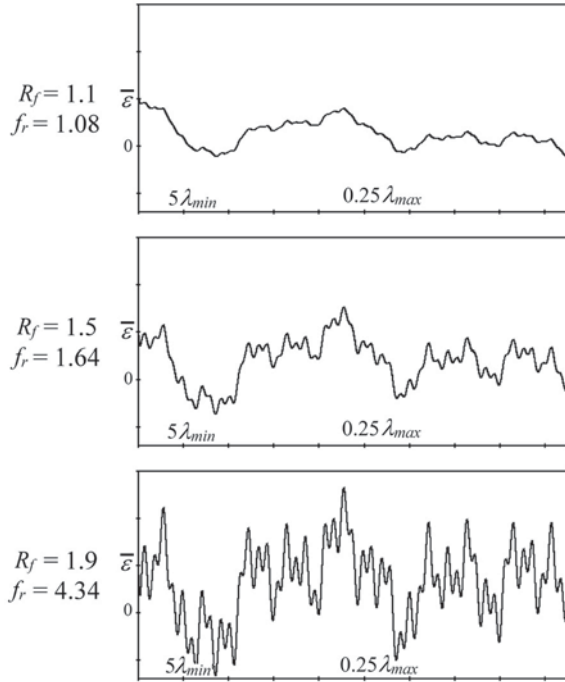


Рис. 4. Масштабирование фрактальной функции Вейерштрасса

[Fig. 4. Scaling of the fractal Weierstrass function]

кинетических характеристик процессов, лимитируемых диффузией.

Основу подхода составляет предположение, что реальная поверхность любой твердой фазы является самоподобной и характеризуется некоторой фрактальной размерностью $R_f > 2$. Оптические, микроскопические [141] и адсорбционные исследования с применением молекул адсорбента различного размера [142] показывают, что реальные поверхности при масштабном переходе от неровности наименьшего размера λ_{\min} к неровности наибольшего размера λ_{\max} действительно могут быть охарактеризованы с помощью единственного параметра – эффективной фрактальной размерности. В работе [22] показано, что значения λ_{\min} и λ_{\max} могут быть определены методом циклической вольтамперометрии.

Применение положений модели Л. Никоша и Т. Пайкоши к расчету диффузионного импеданса Варбурга и токового транзientа в условиях диффузионно-лимитируемого переноса частиц к фрактальной поверхности проведено в [143]. Анализ показывает, что после наложения постоянного потенциала сила тока уменьшается по степенному закону:

$$I(t) = \text{const} \cdot t^{-\frac{R_f-1}{2}}, \quad (6)$$

а диффузионный импеданс, включающий омическое сопротивление R_z , соответствует уравнению (i – мнимая единица):

$$Z(\omega) = R_z + \text{const} \cdot (i\omega)^{-\frac{R_f-1}{2}}, \quad (7)$$

причем показатель степени зависит от фрактальной размерности R_f .

Для идеально гладкой поверхности $R_f = 2$, отсюда $\frac{R_f-1}{2} = \frac{1}{2}$ и выражения (6) и (7) сводятся, как и следовало ожидать, к известным уравнениям Коттреля и Варбурга соответственно. При $R_f > 2$ показатель $\frac{R_f-1}{2} > \frac{1}{2}$, то есть спад тока на шероховатом электроде происходит быстрее по сравнению с идеально гладким, что вполне соответствует физическому смыслу.

В работе [135] проведена верификация уравнения (6) с использованием компьютерного моделирования. Оказалось, что параметр const пропорционален площади межфазной границы и зависит от размеров неровностей:

$$\text{const} \propto S \cdot \left[\frac{\lambda_{\min}}{D} \right]^{\frac{R_f-1}{2}} = S_g \cdot \left[\frac{\lambda_{\max}}{D} \right]^{\frac{R_f-1}{2}}. \quad (8)$$

Как следствие, фактор шероховатости фрактальной поверхности зависит как от соотношения размеров неровностей, так и от фрактальной размерности:

$$f_r = \frac{S}{S_g} = \left(\frac{\lambda_{\max}}{\lambda_{\min}} \right)^{\frac{R_f-1}{2}} \geq 1. \quad (9)$$

Как и следовало ожидать, при $R_f = 2$ фактор шероховатости $f_r = 1$, в то время как при $R_f > 2$ его значение может быть намного больше единицы.

Подтвердить корректность полученных теоретических результатов экспериментально оказалось весьма затруднительно. При этом в работах [115, 144] формула (9) используется для оценки истинной площади поверхности межфазных границ полупроводник/раствор и металлический цинк/раствор. Следует отметить, что согласно [116] значение λ_{\min} должно быть больше 10 нм, так как только в этом случае исключается влияние атомной нерегулярности поверхности на результаты фрактального анализа диффузионно-лимитируемых процессов на шероховатой поверхности.

Результаты импедансометрических исследований, проведенных в [145] с применением модельных фрактальных систем, в целом согласуются с теоретическими выводами. Однако эти искусственные системы далеки от обычно используемых на практике. Более того, результаты исследования корреляции между шероховатостью поверхности реальных полированных платиновых и золотых

электродов и их импедансом в водных растворах серной кислоты [146] вообще не соответствуют ни одной из разработанных моделей. В связи с этим, в частности, Т. Пайкоши в работе [60] ставит под сомнение, а З. Кернер в [61, 62] вообще опровергает основное допущение модели о том, что именно морфологическая, а не структурно-энергетическая разупорядоченность поверхности является главной причиной отклонения импеданса шероховатого электрода от идеального поведения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проблема шероховатости межфазной поверхности в физикохимии гетерогенных процессов является достаточно многогранной. Очевидно, что данный эффект сложным, нелинейным образом должен проявляться в кинетике диффузионно-контролируемых процессов, изучаемых обычно транзитными методами. Следовательно, их корректное применение для установления диффузионно-кинетических параметров таких процессов возможно лишь на основе решения соответствующей нестационарной задачи с учетом эффекта шероховатости. Особого внимания заслуживает вопрос о его роли в кинетике гетерогенных процессов, протекающих со смешанно-кинетическим контролем, а также в случае сопряжения диффузионных потоков на межфазной границе. При этом следует систематически анализировать роль геометрии неровности различных поверхностей нефрактального и фрактального типа с одинаковым фактором шероховатости в значении измеряемых экстенсивных характеристик процесса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Staikov G., Budevski E., Obretenov W., Lorenz W. J. // *J. Electroanal. Chem.*, 1993, vol. 349, № 1–2, pp. 355–363.
2. Gao X., Hamelin A., Weaver M. W. // *Phys. Rev. Lett.*, 1991, vol. 67, № 5, pp. 618–621.
3. Bard A. J., Faulkner L. R. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. N.-Y. (USA), Wiley, 2000, 856 p.
4. McNaught A. D., Wilkinson A. *Compendium of Chemical Terminology*. N.-Y. (USA), Blackwell Science, 1997, 464 p.
5. Brunauer S., Emmett P. H., Teller E. // *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, vol. 60, № 2, pp. 309–319.
6. Trasatti S., Petrii O. A. // *Pure & Appl. Chem.*, 1991, vol. 63, № 5, pp. 711–734.
7. Trasatti S., Petrii O. A. // *J. Electroanal. Chem.*, 1992, vol. 327, № 1–2, pp. 353–376.
8. Трасатти С., Петрий О. А. // *Электрохимия*, 1993, т. 29, № 4, с. 557–575.
9. Lust E., Jänes A., Lust K., Sammelseg V., Miidla P. // *Electrochim. Acta*, 1997, vol. 42, № 19, pp. 2861–2879.
10. Vallete G. // *J. Electroanal. Chem.*, 1987, vol. 224, № 1–2, pp. 285–294.
11. Зелинский А. Г., Бек Р. Ю. // *Электрохимия*, 1978, т. 14, № 12, с. 1825–1829.
12. Jarzâbek G., Borkowska Z // *Electrochim. Acta.*, 1997, vol. 42, № 19, pp. 2915–2918.
13. Подобаев А. Н., Кругликов С. С., Беккер П., Маттссон М. // *Защита металлов*, 2005, т. 41, № 4, с. 395–401.
14. Popov A. // *Electrochim. Acta*, 1995, vol. 40, № 5, pp. 551–559.
15. Woods R. // *J. Electroanal. Chem.*, 1974, vol. 49, № 2, pp. 217–226.
16. Вашкялис А., Демонтайте О. // *Электрохимия*, 1978, т. 14, № 8, с. 1213–1215.
17. Rodriguez J. F., Mebrahtu T., Soriaga M. P. // *J. Electroanal. Chem.*, 1987, vol. 233, № 1–2, pp. 283–289.
18. Motheo A. J., Machado S. A. S., Van Kampen M. H., Santos J. // *J. Braz. Chem. Soc.*, 1993, vol. 4, № 3, pp. 122–127.
19. Галюс З. *Теоретические основы электрохимического анализа*. Москва, Мир, 1974, 552 с.
20. McDonald D. D. *Transient Techniques in Electrochemistry*. New-York (USA), Plenum Press, 1997, 623 p.
21. Арутюнов П. А., Толстихина А. Л., Демидов В. Н. // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*, 1999, т. 65, № 9, с. 27–37.
22. Go J.-Y., Pyun S.-I., Hahn Y.-D. // *J. Electroanal. Chem.*, 2003, vol. 549, pp. 49–59.
23. Данилов А. И. // *Успехи химии*, 1995, т. 64, № 8, с. 818–833.
24. Hideki Y. Shueh-Lin Y., Kingo I. // *Appl. Phys. Lett.*, 1996, vol. 68, № 11.
25. Green J.-B. // *Interface*, 1997, vol. 6, № 1, pp. 60–61.
26. Huang Q. J. // *Lanzhon Daxue Xuebao. Ziran Kexue Ban.*, 1997, vol. 33, pp. 183–184.
27. Czerwinski F., Kondo K., Szpunar J. A. // *J. Electrochem. Soc.*, 1997, vol. 144, № 2, pp. 481–484.
28. Vela M. E., Andreasen G., Aziz S. G., Salvarezza R. C., Arvia A. J. // *Electrochim. Acta*, 1998, vol. 43, № 1–2, pp. 3–12.
29. Касаткин Э. В., Небурчилова Е. Б. // *Электрохимия*, 1998, т. 34, № 10, с. 1154–1165.
30. Shi C. H., Cai X. W., Chen Y. A., Chen Y. X., Tian Z. Q., Mao B. W. // *Appl. Surf. Sci.*, 2000, vol. 158, № 1–2, pp. 11–15.
31. Kibler L. A., Cuesta A., Kleinert M., Kolb D. M. // *J. Electroanal. Chem.*, 2000, vol. 484, № 1, pp. 73–82.
32. Ракочевич З., Джурович Д. Р., Попов К. И., Николич Н. Д. // *Электрохимия*, 2006, т. 42, № 10, с. 1245–1251.
33. Зайченко Н. А., Васильева В. И., Григорчук О. В., Гречкина М. В., Богатииков Е. В. // *Вестник*

Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация, 2009, № 1, с. 5–14.

34. Васильева В. И., Кранина Н. А., Малыхин М. Д., Акберова Э. М., Жильцова А. В. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 2013, № 2, с. 51.

35. Nayar S. K., Ikeuchi E., Kanade T. // *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, 1991, vol. 13, № 7, pp. 611–634.

36. Tong W. M., Williams R. S. // *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1994, vol. 45, p. 401–438.

37. Collins G. W., Letts S. A., Fearon E. M., McEachern R. L., Bernat T. P. // *Phys. Rev. Lett.*, 1994, vol. 73, № 5, pp. 708–711.

38. Zipin R. B. // *Appl. Surf. Sci.*, 1981, vol. 9, № 1–4, pp. 266–287.

39. Мандельброт Б. *Фрактальная геометрия природы*. М.: Институт компьютерных исследований, 2002, 656 с.

40. Sokirko A. V., Oldham K. B. // *J. Electroanal. Chem.*, 1997, vol. 430, № 1–2, pp. 15–24.

41. Wein O., Sobolik V. // *Collect. Czechosl. Chem. Commun.*, 1997, vol. 62, № 3, pp. 397–419.

42. Wein O., Sobolik V., Tihon J. // *Collect. Czechosl. Chem. Commun.*, 1997, vol. 62, № 3, pp. 420–441.

43. Cooper J. A., Compton R. G. // *Electroanalysis*, 1998, vol. 10, № 3, pp. 141–155.

44. Li Z., Cai J., Zhou S. // *J. Phys. Chem. B.*, 1998, vol. 102, № 9, pp. 1539–1542.

45. Brown A. P., Krumpelt M., Loutfy R. O., Yao N. P. // *Electrochim. Acta*, 1982, vol. 27, № 5, pp. 557–560.

46. Ramanauskas R., Jurgaitiene I., Vaškelis A. // *Electrochim. Acta*, 1997, vol. 42, № 2, pp. 191–195.

47. Vaškelis A., Norkus E., Stalnionien I., Stalnionis G. // *Electrochim. Acta*, 2004, vol. 49, № 9–10, pp. 1613–1621.

48. Ardizzone S., Cappelletti G., Doubova L. M., Musini P. R., Passeri S. M., Rondinini S. // *Electrochim. Acta*, 2003, vol. 48, № 25–26, pp. 3789–3796.

49. Манжос Р. А., Максимов Ю. М., Подловченко Б. И. // *Электрохимия*, 2004, т. 40, № 5, с. 636–643.

50. Морозов М. В., Гильмутдинов А. Х., Салахов М. Х. // *Ученые записки Казанского университета. Серия: Физико-математические науки*, 2013, т. 155, № 1, с. 119–126.

51. Сухорукова И. В., Швейко А. Н., Кириуханцев-Корнеев Ф. В., Штанский Д. В. // *Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*, 2015, № 3, с. 53–61.

52. Rodrigues I. D., Desouza J. P. I., Pastor E., Nart F. C. // *Langmuir*, 1997, vol. 13, № 25, pp. 6829–6835.

53. Lee J., Wang W. B., Zei M. S., Ertl G. // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, vol. 4, № 8, pp. 1393–1397.

54. Menshykau D., Streeter I., Compton R. G. // *J. Phys. Chem. C*, 2008, vol. 112, № 37, pp. 14428–14438.

55. Menshykau D., Compton R. G. // *J. Phys. Chem. C*, 2009, vol. 113, № 35, pp. 15602–15620.

56. Hamelin A., Stoicoviciu L. // *J. Electroanal. Chem.*, 1994, vol. 365, № 1–2, pp. 47–57.

57. Симонов В. Н., Красильникова О. К., Хозина Е. В., Золотаревский В. И. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2014, т. 50, № 3, с. 316–324.

58. Бранцева Т. В., Игнатенко В. Я., Костюк А. В., Харенко А. В., Смирнова Н. М., Антонов С. В. // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*, 2014, т. 56, № 6, с. 660–669.

59. Lust E., Jänes A., Sammelselg V., Miidla P., Lust K. // *Electrochim. Acta*, 1998, vol. 44, № 2–3, pp. 373–383.

60. Pajkossy T. // *J. Electroanal. Chem.*, 1994, vol. 364, № 1–2, pp. 111–125.

61. Kerner Z., Pajkossy T. // *J. Electroanal. Chem.*, 1998, vol. 448, № 1, pp. 139–142.

62. Kerner Z., Pajkossy T. // *Electrochim. Acta*, 2000, vol. 46, № 2–3, pp. 207–211.

63. Bidóial E. D., Bulhões L. O. S., Rocha-Filho R. C. // *Electrochim. Acta*, 1994, vol. 39, № 5, pp. 763–769.

64. Rammelt U., Reinhard G. // *Electrochim. Acta*, 1990, vol. 35, № 6, pp. 1045–1049.

65. Pound B. G. // *Electrochim. Acta*, 1993, vol. 38, № 14, pp. 2021–2027.

66. Bandyopadhyay S., Chakravorty D. // *J. Phys. Soc. Jap.*, 1996, vol. 65, № 12, pp. 4081–4083.

67. Abdel-Aziz M. H., Nirdosh I., Sedahmed G. H. // *Int. J. Heat Mass Transfer.*, 2014, vol. 72, pp. 595–601.

68. Mahato B. K., Shemilt L. W. // *Chem. Engin. Sci.*, 1968, vol. 23, № 2, pp. 183–185.

69. Wuttig M. // *Scripta Metallurgica*, 1969, vol. 3, № 3, pp. 175–177.

70. Fouad M. G., Zatout A. A. // *Electrochim. Acta*, 1969, vol. 14, № 9, pp. 909–919.

71. Dawson D. A., Trass O. // *Int. J. Heat and Mass Transfer*, 1972, vol. 15, № 7, pp. 1317–1336.

72. Poulson B. // *Corrosion Sci.*, 1990, vol. 30, № 6–7, pp. 743–746.

73. Khulbe K. C., Chowdhury G., Kruczek B., Vujosevic R., Matsuura T., Lamarche G. // *J. Membr. Sci.*, 1997, vol. 126, № 1, pp. 115–122.

74. Gronda A. M., Buechel S., Cussler E. L. // *J. Membr. Sci.*, 2000, vol. 165, № 2, pp. 177–187.

75. Yao Y. Y., Guo S. W., Zhang Y. X. // *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, vol. 105, № 3, pp. 1261–1266.

76. Hirose M., Ito H., Kamiyama Y. // *J. Membr. Sci.*, 1996, vol. 121, № 2, pp. 209–215.

77. Isteiwy O. A. *Self-supported Palladium-Copper Membranes, Characterization of Vacuum Deposited Membranes and Influence of Air Treatment on Cold-Rolled Membranes*. Ph.D. Thesis. Colorado School of Mines (USA), 2005, 114 p.

78. Roa F., Way J. D. // *Appl. Surf. Sci.*, 2005, vol. 240, № 1–4, pp. 85–104.

79. Goodyer C. E., Bunge A. L. // *J. Membr. Sci.*, 2012, vol. 409–410, pp. 127–136.

80. Tzanetakakis N., Scott K., Таама W. M., Ja-chuck R. J. J. // *Appl. Therm. Eng.*, 2004, vol. 24, № 13, pp. 1865–1875.
81. Daikhin L. I., Kornyshev A. A., Urbakh M. // *Electrochim. Acta*, 1997, vol. 42, № 19, pp. 2853–2860.
82. Гамбург Ю. Д., Давыдов А. Д., Харкац Ю. И. // *Электрохимия*, 1994, т. 30, № 4, с. 422–443.
83. Попов К. I., Nikolić N. D., Živković P. M., Branković G. // *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, № 6, pp. 1919–1925.
84. Урбах М. И. // *Двойной слой и адсорбция на твердых электродах*, 1988, № 8, с. 379–381.
85. Elias M., Menu M. // *Optics Commun.*, 2000, vol. 180, № 4–6, pp. 191–198.
86. Robbe-Valloire F. // *Wear*, 2001, vol. 249, № 5–6, pp. 401–408.
87. Arvia A. J., Salvarezza R. C., Vara J. M. // *Electrochim. Acta*, 1992, vol. 37, № 12, pp. 2155–2167.
88. Gymez M. M., Vara J. M., Hernández J. C., Salvarezza R. C., Arvia A. J. // *Electrochim. Acta*, 1998, vol. 44, № 6–7, pp. 1255–1262.
89. Искандарова И. М., Книжник А. А., Белов И. В., Рыкова Е. А., Багатурьянц А. А., Уманский С. Я., Потапкин Б. В., Stoker M. W. // *Химическая физика*, 2007, т. 26, № 3, с. 79–89.
90. Policastro S. *Atomistic Monte-Carlo Simulations of Dissolution. In book: Molecular Modeling of Corrosion Processes: Scientific Development and Engineering Applications*. Hoboken (USA), Wiley, 2015, pp. 99–124.
91. Hernández Creus A., Carro P., Salvarezza R. C., Arvia A. J. // *Langmuir*, 1997, vol. 13, № 4, pp. 833–841.
92. Араманович И. Г., Левин В. И. *Уравнения математической физики*. Москва, Наука, 1969, 287 с.
93. Диткин В. А., Прудников А. П. *Интегральные преобразования и операционное исчисление*. Москва, Наука, 1974, 544 с.
94. Диткин В. А., Прудников А. П. *Справочник по операционному исчислению*. М.: Высшая школа, 1965, 466 с.
95. Найфэ А. Х. *Введение в методы возмущений*. М.: Мир, 1984, 535 с.
96. Wagner C. // *J. Electrochem. Soc.*, 1956, vol. 103, № 10, pp. 571–580.
97. Галлагер Р. *Метод конечных элементов: основы*. М.: Мир, 1984, 428 с.
98. Nolen T. R., Fedkiw P. S. // *J. Electroanal. Chem.*, 1989, vol. 258, № 2, pp. 265–280.
99. Louch D. S., Pritzker M. D. // *J. Electroanal. Chem.*, 1991, vol. 319, № 1–2, pp. 33–53.
100. Louch D. S., Pritzker M. D. // *J. Electroanal. Chem.*, 1993, vol. 346, № 1–2, pp. 211–237.
101. Kant R. // *Phys. Rev. Lett.*, 1993, vol. 70, № 26, pp. 4094–4097.
102. Kant R., Rangarajan S. K. // *J. Electroanal. Chem.*, 1994, vol. 368, № 1–2, pp. 1–21.
103. Kant R. // *J. Phys. Chem.*, 1994, vol. 98, № 6, pp. 1663–1667.
104. Kant R., Rangarajan S. K. // *J. Electroanal. Chem.*, 1995, vol. 396, № 1–2, pp. 285–301.
105. Dhillon S., Kant R. // *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 129, pp. 245–258.
106. Fedkiw P. S., Nolen T. R. // *J. Electrochem. Soc.*, 1990, vol. 137, № 1, pp. 158–162.
107. Filoche M., Sapoval B. // *Electrochim. Acta*, 2000, vol. 46, № 2–3, pp. 213–220.
108. Zuo X., Xu C., Xin H. // *Electrochim. Acta*, 1997, vol. 42, № 16, pp. 2555–2558.
109. Chaudhari A., Yan S. C.-C., Lee S.-L. // *Chem. Phys. Lett.*, 2002, vol. 351, № 5–6, pp. 341–348.
110. Chaudhari A., Yan S. C.-C., Lee S.-L. // *Appl. Surf. Sci.*, 2004, vol. 238, № 1–4, pp. 513–517.
111. Kant R., Rangarajan S. K. // *J. Electroanal. Chem.*, 2003, vol. 552, pp. 141–151.
112. Patrikar R. M. // *Appl. Surf. Sci.*, 2004, vol. 228, № 1–4, pp. 213–220.
113. Pajkossy T. // *J. Electroanal. Chem.*, 1991, vol. 300, № 1–2, pp. 1–11.
114. Pajkossy T. // *Heterogen. Chem. Rev.*, 1995, vol. 2, № 2, pp. 143–147.
115. Gimenez-Romero D., Garcia-Jareno J. J., Vicente F. // *Electrochem. Commun.*, 2004, vol. 6, № 2, pp. 148–152.
116. Eftekhari A., Kazemzad M., Keyanpour-Rad M. // *Appl. Surf. Sci.*, 2005, vol. 239, № 3–4, pp. 311–319.
117. Jha S. K., Sangal A., Kant R. // *J. Electroanal. Chem.*, 2008, vol. 615, № 2, pp. 180–190.
118. Kant R., Islam M. M. // *J. Electroanal. Chem.*, 2014, vol. 713, pp. 82–90.
119. Jha S. K., Kant R. // *J. Electroanal. Chem.*, 2010, vol. 641, № 1–2, pp. 78–82.
120. Dhillon S., Kant R. // *Appl. Surf. Sci.*, 2013, vol. 282, pp. 105–114.
121. Kumar R., Kant R. // *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, № 20, pp. 7112–7123.
122. Jha S. K., Kant R. // *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, № 24, pp. 7266–7275.
123. Parveen, Kant R. // *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 111, pp. 223–233.
124. Kant R., Singh M. B. // *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 163, pp. 310–322.
125. Kant R., Sarathbabu M., Srivastav S. // *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 95, pp. 237–245.
126. Kumar R., Kant R. // *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 95, pp. 275–287.
127. Srivastav S., Kant R. // *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 180, pp. 208–217.
128. Swamy T., Kumbur E. C., Mench M. M. // *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, № 8, pp. 3060–3070.
129. Кутателадзе С. С. *Основы функционального анализа*. Новосибирск, изд-во Ин-та математики, 2000, 336 с.
130. Потапов А. А. *Фракталы в радиофизике и радиолокации: топология выборки*. М.: Университетская книга, 2005, 848 с.

131. Berry M. V., Lewis Z. V. // *Proc. R. Soc. Lond. A*, 1980, vol. 370, № 1743, pp. 459–484.
132. Lin N., Lee H. P., Lim S. P., Lee K. S. // *J. Modern Optics*, 1995, vol. 42, № 1, pp. 225–241.
133. Mehaute A., Crepy G. // *Solid State Ionics*, 1983, vol. 9–10, part 1, pp. 17–30.
134. Mehaute A. // *Solid State Ionics*, 1987, vol. 25, № 1, pp. 99–100.
135. Pajkossy T., Nyikos L. // *Electrochim. Acta*, 1989, vol. 34, № 2, pp. 171–179.
136. Pajkossy T., Nyikos L. // *Electrochim. Acta*, 1989, vol. 34, № 2, pp. 181–186.
137. Никош Л., Пайкоши Т., Мартемьянов С. А. // *Электрохимия*, 1989, т. 25, № 11, с. 1543–1545.
138. Nyikos L., Pajkossy T. // *Electrochim. Acta*, 1990, vol. 35, № 10, pp. 1567–1572.
139. Borosy A. P., Nyikos L., Pajkossy T. // *Electrochim. Acta*, 1991, vol. 36, № 1, pp. 163–165.
140. Pajkossy T., Nyikos L. // *Bulg. Chem. Commun.*, 1994, vol. 27, № 3–4, pp. 509–514.
141. Schaefer D. W., Martin J. E., Wiltzius P., Cannell D. S. // *Phys. Rev. Lett.*, 1984, vol. 18, № 26, pp. 2371–2374.
142. Pfeifer P. // *Appl. Surf. Sci.*, 1984, vol. 18, № 1–2, pp. 146–164.
143. Nyikos L., Pajkossy T. // *Electrochim. Acta*, 1986, vol. 31, № 10, pp. 1347–1350.
144. Wang Y.-B., Yuan R.-K., Willander M. // *Appl. Phys. A*, 1996, vol. 63, № 5, pp. 481–486.
145. Keddam M., Takenouti H. // *Electrochim. Acta*, 1988, vol. 33, № 3, pp. 445–448.
146. Bates J. B., Chu Y. T., Stribing W. T. // *Phys. Rev. Lett.*, 1988, vol. 60, № 7, pp. 627–630.

SURFACE ROUGHNESS EFFECT IN THE KINETICS OF HETEROGENEOUS PROCESSES

REVIEW

© 2017 O. A. Kozaderov

Voronezh State University, Universitetskaya sq., 1, 394018 Voronezh, Russia
e-mail: ok@chem.vsu.ru

Received 13.02.2017

Abstract. The review analyzes and gives generalization of the data on the role of geometric inhomogeneity of solid surfaces in the kinetics of heterogeneous processes. The generalized classification of rough surfaces on the type and size of irregularities is given. The basic approaches to the mathematical description of fractal and non-fractal interfaces, as well as methods of modeling the diffusion-controlled processes taking into account the roughness effect are discussed. It is shown that the problem of interface roughness is quite versatile in the physical chemistry of heterogeneous processes. Obviously, this effect is complex, and it is of non-linear manner and should manifest itself in the kinetics of diffusion-controlled processes studied by different transient methods. Therefore, their correct application to establish the diffusion-kinetic parameters of such processes is possible only on the basis of the solution of the corresponding non-stationary problem, taking into account the roughness effect. Of particular note is the question of its role in the mixed kinetics of heterogeneous processes, as well as in the case of diffusion fluxes conjugation at the interface. It is necessary to systematically analyze the role of geometrical irregularities of various fractal and non-fractal type with the same roughness factor in the value of the measured extensive characteristics of a physicochemical process.

Keywords: surface roughness, mathematical modeling, non-stationary processes, diffusion, mass transfer.

REFERENCES

1. Staikov G., Budevski E., Obretenov W., Lorenz W. J. *J. Electroanal. Chem.*, 1993, vol. 349, no. 1–2, pp. 355–363. DOI: 10.1016/0022-0728(93)80184-J
2. Gao X., Hamelin A., Weaver M. W. *Phys. Rev. Lett.*, 1991, vol. 67, no. 5, pp. 618–621. DOI: 10.1103/PhysRevLett.67.618.
3. Bard A. J., Faulkner L. R. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. N.-Y. (USA), Wiley, 2000, 856 p.
4. McNaught A. D., Wilkinson A. *Compendium of Chemical Terminology*. N.-Y. (USA), Blackwell Science, 1997, 464 p.

5. Brunauer S., Emmett P. H., Teller E. *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, vol. 60, no. 2, pp. 309-319. DOI: 10.1021/ja01269a023
6. Trasatti S., Petrii O. A. *Pure & Appl. Chem.*, 1991, vol. 63, no. 5, pp. 711-734. DOI: 10.1351/pac199163050711
7. Trasatti S., Petrii O. A. *J. Electroanal. Chem.*, 1992, vol. 327, no. 1-2, pp. 353-376. DOI: 10.1016/0022-0728(92)80162-W
8. Trasatti S., Petrii O. A. *Elektrokhimiya*, 1993, vol. 29, no. 4, pp. 557-575.
9. Lust E., Jänes A., Lust K., Sammelselg V., Miidla P. *Electrochim. Acta*, 1997, vol. 42, no. 19, pp. 2861-2879. DOI: 10.1016/S0013-4686(97)00107-2
10. Vallete G. *J. Electroanal. Chem.*, 1987, vol. 224, no. 1-2, pp. 285-294. DOI: 10.1016/0022-0728(87)85100-8
11. Zelinskii A. G., Bek R. Yu. *Elektrokhimiya*, 1978, vol. 14, no. 12, pp. 1825-1829.
12. Jarzâbek G., Borkowska Z. *Electrochim. Acta.*, 1997, vol. 42, no. 19, pp. 2915-2918. DOI: 10.1016/S0013-4686(97)00112-6
13. Podobaev A. N., Kruglikov S. S., Bekker P., Mattsson M. *Protection of Metals (Zashchita Metallov)*, 2005, vol. 41, no. 4, pp. 395-401.
14. Popov A. *Electrochim. Acta*, 1995, vol. 40, no. 5, pp. 551-559. DOI: 10.1016/0013-4686(94)00375-B.
15. Woods R. *J. Electroanal. Chem.*, 1974, vol. 49, № 2, pp. 217-226. DOI: 10.1016/S0022-0728(74)80229-9.
16. Vashkyalis A., Demontaite O. *Russian Journal of Electrochemistry (Elektrokhimiya)*, 1978, vol. 14, no. 8, pp. 1213-1215.
17. Rodriguez J. F., Mebrahtu T., Soriaga M. P. *J. Electroanal. Chem.*, 1987, vol. 233, № 1-2, pp. 283-289. DOI: 10.1016/0022-0728(87)85023-4
18. Motheo A. J., Machado S. A. S., Van Kampen M. H., Santos J. J. *Braz. Chem. Soc.*, 1993, vol. 4, no. 3, pp. 122-127.
19. Galyus Z. *Theoretical Basis of Electrochemical Analysis*. Moscow, Mir Publ., 1974, 552 p. (in Russian)
20. McDonald D. D. *Transient Techniques in Electrochemistry*. New-York (USA), Plenum Press, 1997, 623 p.
21. Arutyunov P. A., Tolstikhina A. L., Demidov V. N. *Industrial Laboratory (Zavodskaya Laboratoriya. Diagnostika Materialov)*, 1999, vol. 65, no. 9, pp. 27-37.
22. Go J.-Y., Pyun S.-I., Hahn Y.-D. *J. Electroanal. Chem.*, 2003, vol. 549, pp. 49-59. DOI: 10.1016/S0022-0728(03)00244-4
23. Danilov A. I. *Russian Chemical Reviews (Uspekhi Khimii)*, 1995, vol. 64, no. 8, pp. 818-833.
24. Hideki Y. Shueh-Lin Y., Kingo I. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, vol. 68, no. 11, pp. 1473-1475. DOI: 10.1063/1.116258
25. Green J.-B. *Interface*, 1997, vol. 6, no. 1, pp. 60-61.
26. Huang Q. J. *Lanzhon Daxue Xuebao. Ziran Kexue Ban.*, 1997, vol. 33, pp. 183-184.
27. Czerwinski F., Kondo K., Szpunar J. A. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, vol. 144, no. 2, pp. 481-484. DOI: 10.1149/1.1837436
28. Vela M. E., Andreasen G., Aziz S. G., Salvarezza R. C., Arvia A. J. *Electrochim. Acta*, 1998, vol. 43, no. 1-2, pp. 3-12. DOI: 10.1016/S0013-4686(97)00222-3
29. Kasatkin E. V., Neburchilova E. B. *Russian Journal of Electrochemistry (Elektrokhimiya)*, 1998, vol. 34, no. 10, pp. 1154-1165.
30. Shi C. H., Cai X. W., Chen Y. A., Chen Y. X., Tian Z. Q., Mao B. W. *Appl. Surf. Sci.*, 2000, vol. 158, no. 1-2, pp. 11-15.
31. Kibler L. A., Cuesta A., Kleinert M., Kolb D. M. *J. Electroanal. Chem.*, 2000, vol. 484, no. 1, pp. 73-82. DOI: 10.1016/S0022-0728(00)00065-6
32. Rakochevich Z., Dzhurovich D. R., Popov K. I., Nikolich N. D. *Russian Journal of Electrochemistry (Elektrokhimiya)*, 2006, vol. 42, no. 10, pp. 1245-1251.
33. Zaichenko N. A., Vasil'eva V. I., Grigorchuk O. V., Grechkina M. V., Bogatkov E. V. *Proceedings of Voronezh State University. Series: Chemistry. Biology. Pharmacy*, 2009, no. 1, pp. 5-14. Available at: <http://www.vestnik.vsu.ru/pdf/chembio/2009/01/2009-01-01.pdf>
34. Vasil'eva V. I., Kranina N. A., Malykhin M. D., Akberova E. M., Zhil'tsova A. V. *Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques (Poverkhnost'. Rentgenovskie, Sinkhrotronnye i Neitronnye Issledovaniya)*, 2013, no. 2, p. 51.
35. Nayar S. K., Ikeuchi E., Kanade T. *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, 1991, vol. 13, no. 7, pp. 611-634.
36. Tong W. M., Williams R. S. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1994, vol. 45, p. 401-438. DOI: 10.1146/annurev.pc.45.100194.002153
37. Collins G. W., Letts S. A., Fearon E. M., McEachern R. L., Bernat T. P. *Phys. Rev. Lett.*, 1994, vol. 73, no. 5, pp. 708-711. DOI: 10.1103/PhysRevLett.73.708
38. Zipin R. B. *Appl. Surf. Sci.*, 1981, vol. 9, no. 1-4, pp. 266-287. DOI: 10.1016/0378-5963(81)90042-8
39. Mandel'brot B. *Fractal Geometry of Nature*. Moscow, Institute of Computer Science Publ., 2002, 656 p. (in Russian)
40. Sokirko A. V., Oldham K. B. *J. Electroanal. Chem.*, 1997, vol. 430, no. 1-2, pp. 15-24. DOI: 10.1016/S0022-0728(96)04909-1
41. Wein O., Sobolik V. *Collect. Czechosl. Chem. Commun.*, 1997, vol. 62, no. 3, pp. 397-419.
42. Wein O., Sobolik V., Tihon J. *Collect. Czechosl. Chem. Commun.*, 1997, vol. 62, no. 3, pp. 420-441.
43. Cooper J. A., Compton R. G. *Electroanalysis*, 1998, vol. 10, no. 3, pp. 141-155. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4109(199803)10:3<141::AID-ELAN141>3.0.CO;2-F
44. Li Z., Cai J., Zhou S. *J. Phys. Chem. B.*, 1998, vol. 102, no. 9, pp. 1539-1542. DOI: 10.1021/jp9723401
45. Brown A. P., Krumpelt M., Loutfy R. O., Yao N. P. *Electrochim. Acta*, 1982, vol. 27, no. 5, pp. 557-560. DOI: 10.1016/0013-4686(82)85039-1

46. Ramanauskas R., Jurgaitiene I., Vaškėlis A. *Electrochim. Acta*, 1997, vol. 42, no. 2, pp. 191–195. DOI: 10.1016/0013-4686(96)00143-0
47. Vaškėlis A., Norkus E., Stalnionien I., Stalnionis G. *Electrochim. Acta*, 2004, vol. 49, no. 9–10, pp. 1613–1621. DOI: 10.1016/j.electacta.2003.11.023
48. Ardizzone S., Cappelletti G., Doubova L. M., Musini P. R., Passeri S. M., Rondinini S. *Electrochim. Acta*, 2003, vol. 48, no. 25–26, pp. 3789–3796. DOI: 10.1016/S0013-4686(03)00512-7
49. Manzhos R. A., Maksimov Yu. M., Podlovchenko B. I. *Russian Journal of Electrochemistry (Elektrokhimiya)*, 2004, vol. 40, no. 5, pp. 636–643.
50. Morozov M. V., Gil'mutdinov A. Kh., Salakhov M. Kh. *Scientists Notes of the Kazan University. Series: Physics and Mathematics (Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Fiziko-Matematicheskie Nauki)*, 2013, vol. 155, no. 1, pp. 119–126.
51. Sukhorukova I. V., Sheveiko A. N., Kiryukhantsev-Korneev F. V., Shtanskii D. V. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 2015, no. 3, pp. 53–61. DOI: 10.17073/1997-308X-2015-3-53-61
52. Rodrigues I. D., Desouza J. P. I., Pastor E., Nart F. C. *Langmuir*, 1997, vol. 13, no. 25, pp. 6829–6835. DOI: 10.1021/la9704415
53. Lee J., Wang W. B., Zei M. S., Ertl G. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, vol. 4, no. 8, pp. 1393–1397. DOI: 10.1039/B109547A
54. Menshykau D., Streeter I., Compton R. G. *J. Phys. Chem. C*, 2008, vol. 112, no. 37, pp. 14428–14438. DOI: 10.1021/jp8047423
55. Menshykau D., Compton R. G. *J. Phys. Chem. C*, 2009, vol. 113, no. 35, pp. 15602–15620. DOI: 10.1021/jp904187t
56. Hamelin A., Stoicoviciu L. *J. Electroanal. Chem.*, 1994, vol. 365, no. 1–2, pp. 47–57.
57. Simonov V. N., Krasil'nikova O. K., Khozina E. V., Zolotarevskii V. I. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2014, vol. 50, no. 3, pp. 316–324. DOI: 10.7868/S004418561403019X
58. Brantseva T. V., Ignatenko V. Ya., Kostyuk A. V., Kharenko A. V., Smirnova N. M., Antonov S. V. *Polymer Science*, 2014, vol. 56, no. 6, pp. 660–669. DOI: 10.7868/S2308112014060017
59. Lust E., Jänes A., Sammelselg V., Miidla P., Lust K. *Electrochim. Acta*, 1998, vol. 44, no. 2–3, pp. 373–383. DOI: 10.1016/S0013-4686(98)00084-X
60. Pajkossy T. *J. Electroanal. Chem.*, 1994, vol. 364, no. 1–2, pp. 111–125. DOI: 10.1016/0022-0728(93)02949-I
61. Kerner Z., Pajkossy T. *J. Electroanal. Chem.*, 1998, vol. 448, no. 1, pp. 139–142. DOI: 10.1016/S0022-0728(98)00025-4
62. Kerner Z., Pajkossy T. *Electrochim. Acta*, 2000, vol. 46, no. 2–3, pp. 207–211. DOI: 10.1016/S0013-4686(00)00574-0
63. Bidóial E. D., Bulhões L. O. S., Rocha-Filho R. C. *Electrochim. Acta*, 1994, vol. 39, no. 5, pp. 763–769. DOI: 10.1016/0013-4686(94)80021-9
64. Rammelt U., Reinhard G. *Electrochim. Acta*, 1990, vol. 35, no. 6, pp. 1045–1049. DOI: 10.1016/0013-4686(90)90040-7
65. Pound B. G. *Electrochim. Acta*, 1993, vol. 38, no. 14, pp. 2021–2027. DOI: 10.1016/0013-4686(93)80335-W
66. Bandyopadhyay S., Chakravorty D. *J. Phys. Soc. Jap.*, 1996, vol. 65, no. 12, pp. 4081–4083. DOI: 10.1143/jpsj.65.4081
67. Abdel-Aziz M. H., Nirdosh I., Sedahmed G. H. *Int. J. Heat Mass Transfer.*, 2014, vol. 72, pp. 595–601. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.01.026
68. Mahato B. K., Shemilt L. W. *Chem. Engin. Sci.*, 1968, vol. 23, no. 2, pp. 183–185. DOI: 10.1016/0009-2509(68)87061-7
69. Wuttig M. *Scripta Metallurgica*, 1969, vol. 3, no. 3, pp. 175–177. DOI: 10.1016/0036-9748(69)90280-4
70. Fouad M. G., Zatout A. A. *Electrochim. Acta*, 1969, vol. 14, no. 9, pp. 909–919. DOI: 10.1016/0013-4686(69)87012-X
71. Dawson D. A., Trass O. *Int. J. Heat and Mass Transfer*, 1972, vol. 15, no. 7, pp. 1317–1336. DOI: 10.1016/0017-9310(72)90015-4
72. Poulson B. *Corrosion Sci.*, 1990, vol. 30, no. 6–7, pp. 743–746. DOI: 10.1016/0010-938X(90)90037-6
73. Khulbe K. C., Chowdhury G., Kruczek B., Vujosevic R., Matsuura T., Lamarche G. *J. Membr. Sci.*, 1997, vol. 126, no. 1, pp. 115–122. DOI: 10.1016/S0376-7388(96)00278-5
74. Gronda A. M., Buechel S., Cussler E. L. *J. Membr. Sci.*, 2000, vol. 165, no. 2, pp. 177–187. DOI: 10.1016/S0376-7388(99)00230-6
75. Yao Y. Y., Guo S. W., Zhang Y. X. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, vol. 105, no. 3, pp. 1261–1266. DOI: 10.1002/app.25656
76. Hirose M., Ito H., Kamiyama Y. *J. Membr. Sci.*, 1996, vol. 121, no. 2, pp. 209–215. DOI: 10.1016/S0376-7388(96)00181-0
77. Isteiwy O. A. *Self-supported Palladium-Copper Membranes, Characterization of Vacuum Deposited Membranes and Influence of Air Treatment on Cold-Rolled Membranes*. Ph.D. Thesis. Colorado School of Mines (USA), 2005, 114 p.
78. Roa F., Way J. D. *Appl. Surf. Sci.*, 2005, vol. 240, no. 1–4, pp. 85–104. DOI: 10.1016/j.apsusc.2004.06.023
79. Goodyer C. E., Bunge A. L. *J. Membr. Sci.*, 2012, vol. 409–410, pp. 127–136. DOI: 10.1016/j.memsci.2012.03.043
80. Tzanetakis N., Scott K., Taama W. M., Jachuck R. J. *J. Appl. Therm. Eng.*, 2004, vol. 24, no. 13, pp. 1865–1875. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2003.12.007
81. Daikhin L. I., Kornyshev A. A., Urbakh M. *Electrochim. Acta*, 1997, vol. 42, no. 19, pp. 2853–2860. DOI: 10.1016/S0013-4686(97)00106-0
82. Gamburg Yu. D., Davydov A. D., Kharkats Yu. I. *Russian Journal of Electrochemistry (Elektrokhimiya)*, 1994, vol. 30, no. 4, pp. 422–443.

83. Popov K. I., Nikolić N. D., Živković P. M., Branković G. *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, no. 6, pp. 1919–1925. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.10.085
84. Urbakh M. I. *Double Layer and Adsorption on Solid Electrodes*, 1988, no. 8, pp. 379–381.
85. Elias M., Menu M. *Optics Commun.*, 2000, vol. 180, no. 4–6, pp. 191–198. DOI: 10.1016/S0030-4018(00)00714-8
86. Robbe-Valloire F. *Wear*, 2001, vol. 249, no. 5–6, pp. 401–408. DOI: 10.1016/S0043-1648(01)00548-8
87. Arvia A. J., Salvarezza R. C., Vara J. M. *Electrochim. Acta*, 1992, vol. 37, no. 12, pp. 2155–2167. DOI: 10.1016/0013-4686(92)85106-U
88. Gymez M. M., Vara J. M., Hernández J. C., Salvarezza R. C., Arvia A. J. *Electrochim. Acta*, 1998, vol. 44, no. 6–7, pp. 1255–1262. DOI: 10.1016/S0013-4686(98)00229-1
89. Iskandarova I. M., Knizhnik A. A., Belov I. V., Rykova E. A., Bagatur'yants A. A., Umanskii S. Ya., Potapkin B. V., Stoker M. W. *Russian Journal of Physical Chemistry B: Focus on Physics.*, 2007, vol. 26, no. 3, pp. 79–89.
90. Policastro S. *Atomistic Monte-Carlo Simulations of Dissolution. In book: Molecular Modeling of Corrosion Processes: Scientific Development and Engineering Applications.* Hoboken (USA), Wiley, 2015, pp. 99–124.
91. Hernández Creus A., Carro P., Salvarezza R. C., Arvia A. J. *Langmuir*, 1997, vol. 13, no. 4, pp. 833–841. DOI: 10.1021/la960449z
92. Aramanovich I. G., Levin V. I. *Equations of Mathematical Physics.* Moscow, Nauka Publ., 1969, 287 p. (in Russian)
93. Ditkin V. A., Prudnikov A. P. *Integral Transformation and Operational Calculus.* Nauka Publ., 1974, 544 p. (in Russian)
94. Ditkin V. A., Prudnikov A. P. *Handbook of Operational Calculus.* Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1965, 466 p. (in Russian)
95. Naife A. Kh. *Introduction to Perturbation Methods.* Moscow, Mir Publ., 1984, 535 p. (in Russian)
96. Wagner C. *J. Electrochem. Soc.*, 1956, vol. 103, no. 10, pp. 571–580. DOI: 10.1149/1.2430159
97. Gallager R. *The Finite Element Method: Fundamentals.* Moscow, Mir Publ., 1984, 428 p. (in Russian)
98. Nolen T. R., Fedkiw P. S. *J. Electroanal. Chem.*, 1989, vol. 258, no. 2, pp. 265–280. DOI: 10.1016/0022-0728(89)85113-7
99. Louch D. S., Pritzker M. D. *J. Electroanal. Chem.*, 1991, vol. 319, no. 1–2, pp. 33–53. DOI: 10.1016/0022-0728(91)87066-D
100. Louch D. S., Pritzker M. D. *J. Electroanal. Chem.*, 1993, vol. 346, no. 1–2, pp. 211–237. DOI: 10.1016/0022-0728(93)85014-8
101. Kant R. *Phys. Rev. Lett.*, 1993, vol. 70, no. 26, pp. 4094–4097. DOI: 10.1103/PhysRevLett.70.4094
102. Kant R., Rangarajan S. K. *J. Electroanal. Chem.*, 1994, vol. 368, no. 1–2, pp. 1–21. DOI: 10.1016/0022-0728(93)03069-2
103. Kant R. *J. Phys. Chem.*, 1994, vol. 98, no. 6, pp. 1663–1667. DOI: 10.1021/j100057a020
104. Kant R., Rangarajan S. K. *J. Electroanal. Chem.*, 1995, vol. 396, no. 1–2, pp. 285–301. DOI: 10.1016/0022-0728(95)03971-I
105. Dhillon S., Kant R. *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 129, pp. 245–258. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.02.096
106. Fedkiw P. S., Nolen T. R. *J. Electrochem. Soc.*, 1990, vol. 137, no. 1, pp. 158–162. DOI: 10.1149/1.2086351
107. Filoche M., Sapoval B. *Electrochim. Acta*, 2000, vol. 46, no. 2–3, pp. 213–220. DOI: 10.1016/S0013-4686(00)00575-2
108. Zuo X., Xu C., Xin H. *Electrochim. Acta*, 1997, vol. 42, no. 16, pp. 2555–2558. DOI: 10.1016/S0013-4686(96)00448-3
109. Chaudhari A., Yan S. C.-C., Lee S.-L. *Chem. Phys. Lett.*, 2002, vol. 351, no. 5–6, pp. 341–348. DOI: 10.1016/S0009-2614(01)01419-1
110. Chaudhari A., Yan S. C.-C., Lee S.-L. *Appl. Surf. Sci.*, 2004, vol. 238, no. 1–4, pp. 513–517. DOI: 10.1016/j.apsusc.2004.05.247
111. Kant R., Rangarajan S. K. *J. Electroanal. Chem.*, 2003, vol. 552, pp. 141–151. DOI: 10.1016/S0022-0728(03)00039-1
112. Patrikar R. M. *Appl. Surf. Sci.*, 2004, vol. 228, no. 1–4, pp. 213–220. DOI: 10.1016/j.apsusc.2004.01.010
113. Pajkossy T. *J. Electroanal. Chem.*, 1991, vol. 300, no. 1–2, pp. 1–11. DOI: 10.1016/0022-0728(91)85379-4
114. Pajkossy T. *Heterogen. Chem. Rev.*, 1995, vol. 2, no. 2, pp. 143–147
115. Gimenez-Romero D., Garcia-Jareno J. J., Vicente F. *Electrochem. Commun.*, 2004, vol. 6, no. 2, pp. 148–152. DOI: 10.1016/j.elecom.2003.11.003
116. Eftekhari A., Kazemzad M., Keyanpour-Rad M. *Appl. Surf. Sci.*, 2005, vol. 239, no. 3–4, pp. 311–319. DOI: 10.1016/j.apsusc.2004.05.279
117. Jha S. K., Sangal A., Kant R. *J. Electroanal. Chem.*, 2008, vol. 615, no. 2, pp. 180–190. DOI: 10.1016/j.jelechem.2007.12.014
118. Kant R., Islam M. M. *J. Electroanal. Chem.*, 2014, vol. 713, pp. 82–90. DOI: 10.1016/j.jelechem.2013.12.007
119. Jha S. K., Kant R. *J. Electroanal. Chem.*, 2010, vol. 641, no. 1–2, pp. 78–82. DOI: 10.1016/j.jelechem.2009.12.017
120. Dhillon S., Kant R. *Appl. Surf. Sci.*, 2013, vol. 282, pp. 105–114. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.05.071
121. Kumar R., Kant R. *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, no. 20, pp. 7112–7123. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.05.092
122. Jha S. K., Kant R. *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, no. 24, pp. 7266–7275. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.07.010
123. Parveen, Kant R. *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 111, pp. 223–233. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.07.163

124. Kant R., Singh M. B. *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 163, pp. 310–322. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.02.107
125. Kant R., Sarathbabu M., Srivastav S. *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 95, pp. 237–245. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.02.010
126. Kumar R., Kant R. *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 95, pp. 275–287. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.02.021
127. Srivastav S., Kant R. *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 180, pp. 208–217. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.08.035
128. Swamy T., Kumbur E. C., Mench M. M. *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, no. 8, pp. 3060–3070. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.12.068
129. Kutateladze S. S. *Basics of Functional Analysis*. Novosibirsk, Institute of Mathematics Publ., 2000, 336 p.
130. Potapov A. A. *Fractals in Radiophysics and Radar: Sample Topology*. Moscow, University Book Publ., 2005, 848 p.
131. Berry M. V., Lewis Z. V. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 1980, vol. 370, no. 1743, pp. 459–484
132. Lin N., Lee H. P., Lim S. P., Lee K. S. *J. Modern Optics*, 1995, vol. 42, no. 1, pp. 225–241. DOI: 10.1080/09500349514550181
133. Mehaute A., Crepy G. *Solid State Ionics*, 1983, vol. 9–10, part 1, pp. 17–30. DOI: 10.1016/0167-2738(83)90207-2
134. Mehaute A. *Solid State Ionics*, 1987, vol. 25, no. 1, pp. 99–100. DOI: 10.1016/0167-2738(87)90184-6
135. Pajkossy T., Nyikos L. *Electrochim. Acta*, 1989, vol. 34, no. 2, pp. 171–179. DOI: 10.1016/0013-4686(89)87082-3
136. Pajkossy T., Nyikos L. *Electrochim. Acta*, 1989, vol. 34, no. 2, pp. 181–186. DOI: 10.1016/0013-4686(89)87083-5
137. Nikosh L., Paikoshi T., Martem'yanov S. A. *Russian Journal of Electrochemistry (Elektrokhimiya)*, 1989, vol. 25, no. 11, pp. 1543–1545.
138. Nyikos L., Pajkossy T. *Electrochim. Acta*, 1990, vol. 35, no. 10, pp. 1567–1572. DOI: 10.1016/0013-4686(90)80011-C
139. Borosy A. P., Nyikos L., Pajkossy T. *Electrochim. Acta*, 1991, vol. 36, no. 1, pp. 163–165. DOI: 10.1016/0013-4686(91)85196-E
140. Pajkossy T., Nyikos L. *Bulg. Chem. Commun.*, 1994, vol. 27, no. 3–4, pp. 509–514.
141. Schaefer D. W., Martin J. E., Wiltzius P., Cannell D. S. *Phys. Rev. Lett.*, 1984, vol. 18, no. 26, pp. 2371–2374. DOI: 10.1103/PhysRevLett.52.2371
142. Pfeifer P. *Appl. Surf. Sci.*, 1984, vol. 18, no. 1–2, pp. 146–164. DOI: 10.1016/0378-5963(84)90042-4
143. Nyikos L., Pajkossy T. *Electrochim. Acta*, 1986, vol. 31, no. 10, pp. 1347–1350. DOI: 10.1016/0013-4686(86)80160-8
144. Wang Y.-B., Yuan R.-K., Willander M. *Appl. Phys. A*, 1996, vol. 63, no. 5, pp. 481–486. DOI: 10.1007/BF01571678
145. Keddad M., Takenouti H. *Electrochim. Acta*, 1988, vol. 33, no. 3, pp. 445–448. DOI: 10.1016/0013-4686(88)85045-X
146. Bates J. B., Chu Y. T., Stribing W. T. *Phys. Rev. Lett.*, 1988, vol. 60, no. 7, pp. 627–630. DOI: 10.1103/PhysRevLett.60.627

Козаде́ров Олег Александрович – к. х. н., доцент, доцент кафедры физической химии химического факультета, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208538, e-mail: ok@chem.vsu.ru

Kozaderov Oleg A. – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Chemical Faculty, Physical Chemistry Department, Voronezh State University; ph: +7 (473) 2208538, e-mail: ok@chem.vsu.ru