

РАСТВОРЕНИЕ МЕДИ В ПЕРСУЛЬФАТНЫХ СРЕДАХ ПРИ КАТОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛАХ

© 2017 В. Ю. Кондрашин, М. Ф. Шафрова

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394018 Воронеж, Россия
e-mail: volchovlad@yandex.ru

Поступила в редакцию 30.10.2017

Аннотация. При катодных потенциалах в подкисленной сульфатной среде с добавкой персульфата аммония медь подвергается слабому растворению. «Аномальное» растворение, предположительно, вызвано взаимной связью электродных реакций окисления атомов меди и восстановления ионов $S_2O_8^{2-}$. Эффективность взаимосвязи реакций невелика: на один ионизированный атом меди в зависимости от катодного потенциала приходится от 55 до 250 восстановившихся персульфатных ионов.

Ключевые слова: катодные потенциалы, растворение меди, персульфатные среды, взаимосвязь парциальных процессов.

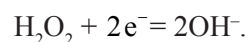
ВВЕДЕНИЕ

Согласно принципам электрохимической термодинамики окисление металла с образованием растворимых (Me^{z+}) или нерастворимых (Me_2O_z , $Me(OH)_z$ и др.) продуктов возможно, если электродный потенциал металлической фазы превосходит потенциал соответствующего электродного равновесия. При противоположном знаке неравенства потенциалов металл оказывается в иммунной области (катодные потенциалы), приобретая термодинамическую устойчивость, и его окисление принципиально исключено. Это положение выполняется безупречно, когда в иммунной области нет катодного восстановления окислителя. При наличии же одновременного катодного процесса металлы, как известно, способны окисляться. В этих условиях скорость их окисления обычно невелика, часто она даже не зависит от самого катодного потенциала. Такое явление получило название «химического растворения», «аномального растворения» или «растворения при катодных потенциалах» [1–7].

Заметим, что подобные «нарушения» термодинамических законов характерны для процессов анодного растворения и саморастворения интерметаллических фаз [8, 9], для коррозии металлов под влиянием кислородсодержащих окислителей (O_2 , H_2O_2 , NO_2^- , $Cr_2O_7^{2-}$ и др.) [10], для растворения металлов и интерметаллических фаз переменным

током [11]. Они всегда возникают в тех условиях, если «аномальный» электродный процесс сопряжен с каким-либо другим (самопроизвольным) электродным процессом. Вследствие передачи части электрохимической свободной энергии одного процесса другому возможно ускорение или торможение последнего и даже его осуществление при запрещающих условиях.

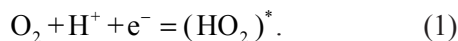
Интермедиатом, обеспечивающим связь катодного и анодного процессов, могут быть гидроксидные ионы, образующиеся в гельмгольцевой части двойного электрического слоя при катодном восстановлении многих кислородсодержащих окислителей [12], например:



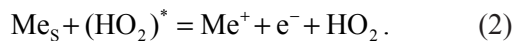
Сам факт появления ионов OH^- в реакционной зоне может способствовать ускорению ионизации металла, т. к. эти ионы во многих случаях снижают энергию активации данной реакции (при этом ионизация должна быть термодинамически разрешенной).

В иной ситуации, при стадийном восстановлении окислителя, образующем высокоактивные промежуточные ионы или свободные радикалы, возможна передача части энергии поверхностным атомам металла Me_s . Такое химическое сопряжение создает возможность для ионизации атомов металла и в катодной области потенциалов [2–7]. Так, при катодном восстановлении молекулярно-

го кислорода возникают высокоактивные радикалы (HO_2^*):

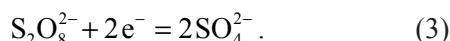


Они переносят часть энергии от реакции (1) к реакции ионизации металла:



Между связанными реакциями (1) и (2) происходит перераспределение электрохимической энергии, что вызывает кажущиеся отклонения от термодинамических законов [13].

Особенность персульфатных ионов $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ состоит в том, что при их восстановлении не возникает гидроксидных ионов:



Представляет интерес выяснить, может ли восстановление персульфатных ионов благоприятствовать растворению металлов в иммунной зоне. В задачи настоящей работы входило изучение растворения медного электрода при катодных потенциалах в сульфатных средах с добавками окислителя $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования вели на стационарном медном электроде (чистота 99.98 масс.%) в виде лопатки с площадью рабочей поверхности 4.40 см^2 . Поскольку имели дело с очень малыми концентрациями ионов меди в растворе, никаких компанудов для армировки электрода не применяли. Перед опытом отполированный электрод протравливали 5 с в растворе 20 %-ной HNO_3 , тщательно промывали вначале дистиллированной водой, затем бидистиллятом, ополаскивали этанолом и высушивали на воздухе.

Рабочие растворы состава $0.2 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mM H}_2\text{SO}_4$ и $0.2 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0.01 \text{ M (NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + 1 \text{ mM H}_2\text{SO}_4$ готовили из реактивов марки х.ч. (персульфат аммония – ч.д.а.) на бидистиллированной воде. Использовали трехэлектродную электрохимическую ячейку с разделенными пространствами электродов. Начальный объем раствора в пространстве рабочего электрода составлял 0.105 л . Таким образом, отношение площади поверхности электрода к объему раствора составляло относительно высокое значение (более $4 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$). Это позволяло достаточно надежно судить о скорости растворения электрода на основе концентраций Cu^{2+} , которые были зарегистрированы в ячейке к определенному моменту времени.

Подготовленный к работе электрод закрепляли в ячейке над раствором с помощью подвижно-

го шлифа. Раствор обезкислороживали потоком аргона (ГОСТ 10157-79) при непрерывном размешивании магнитной мешалкой в течение 90–100 мин. Предельный катодный ток восстановления остаточного кислорода не превышал 5 мкА/см^2 . Эксперимент начинали с быстрого погружения электрода в подготовленный раствор. Необходимое значение катодного потенциала задавали потенциостатом П-5848, причем потенциал включали еще до создания контакта металла с раствором. Этим добились восстановления окисленных форм меди, которые могли образоваться при подготовке поверхности электрода. Через 30 с из ячейки отбирали пробу (5 мл) для определения исходного содержания меди в растворе («фоновая» концентрация). Основную пробу брали к концу 30-ой минуты катодной поляризации. Каждый эксперимент повторяли не менее 4 раз.

Концентрации меди в пробах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре «Квант-Z. ЭТА-1». Предельное значение измеряемой концентрации 0.2 мкг/л ($3 \cdot 10^{-9} \text{ M}$). По содержанию работы представляли интерес не абсолютные значения концентраций Cu^{2+} , достигнутые за 30 мин растворения, а изменение концентраций относительно «фоновых» величин. Ниже приводятся только разностные концентрации ионов Cu^{2+} , обозначенные как ΔC .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для выяснения при какой продолжительности растворения электрода целесообразно делать отбор основной пробы рабочего раствора, получали зависимость разностной концентрации меди в ячейке от времени. Динамика потенциостатического ($E = -0.10 \text{ В}$) накопления ионов в растворе с окислителем представлена на рис. 1. Как видно, концентрация Cu^{2+} монотонно растет. Через 30 мин скорость поступления ионов в раствор снижается против скорости первоначального роста до 4–5 раз. Момент времени $t = 30 \text{ мин}$ выбран как время отбора основной пробы: за это время эффект растворения проявляется достаточно четко и может быть легко зарегистрирован экспериментально.

Рис. 2 показывает зависимость разностных концентраций ионов меди, достигнутых за 30 мин эксперимента (левая ось), от электродного потенциала. Кривая 1 относится к раствору без окислителя. Интервал потенциалов от 0.20 до $0.05 \dots 0.00 \text{ В}$ соответствует обычному анодному растворению



* В растворах без $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.

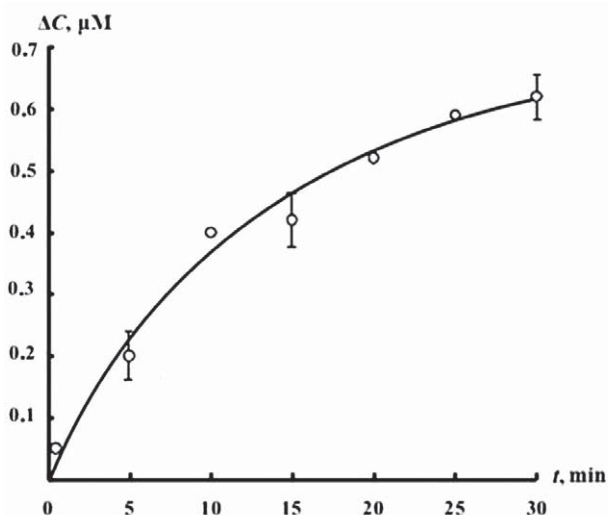


Рис. 1. Зависимость концентрации ионов Cu^{2+} в растворе состава $0.2 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mM H}_2\text{SO}_4 + 10 \text{ mM (NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ от времени катодной поляризации при $E = -0.100 \text{ V}$

[**Fig. 1.** The dependence of Cu^{2+} ions concentration in $0.2 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mM H}_2\text{SO}_4 + 10 \text{ mM (NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ on the period of cathodic polarization at $E = -0.100 \text{ V}$]

скорость которого закономерно снижается при снижении электродного потенциала. При $E = 0.00 \text{ V}$ электрод переходит в катодную область, где растворение металла теоретически невозможно. Действительно, формула Нернста для потенциала Cu^{2+}/Cu -электрода ($E^0 = 0.337 \text{ V}$) показывает, что в катодной области потенциалов равновесные концентрации Cu^{2+} должны быть равны:

$$\begin{aligned} \text{при } E = -0.10 \text{ В } C &= 1.6 \cdot 10^{-15} \text{ М;} \\ \text{при } E = -0.30 \text{ В } C &= 2.5 \cdot 10^{-22} \text{ М.} \end{aligned}$$

Эти концентрации на много порядков ниже «фоновой» концентрации меди в используемых растворах. Едва заметное растворение электрода, сопровождаемое повышением ΔC на кривой 1 (величины $\sim 0.01 \text{ мкМ}$) может быть индуцировано восстановлением следов молекулярного кислорода, который всегда остается в растворе [2–7]. При наличии в растворе $0.01 \text{ M S}_2\text{O}_8^{2-}$ скорость растворения металла в интервале потенциалов от 0.00 до -0.30 В возрастает в 30–50 раз (кривая 2). Следовательно, при катодном восстановлении персульфатного окислителя происходит одновременное, сравнительно интенсивное, растворение медного электрода в катодной области потенциалов.

Полагая, что при катодных потенциалах растворение меди протекает по схеме (4), находили сред-

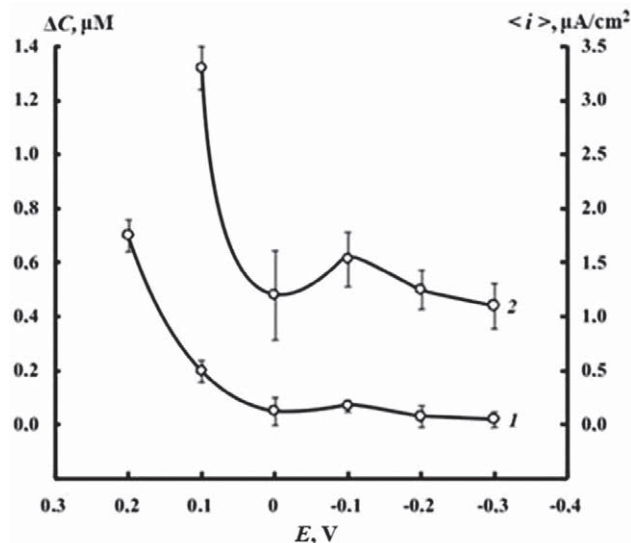


Рис. 2. Зависимость концентрации ионов Cu^{2+} , достигнутой к моменту времени $t = 1800 \text{ с}$, и среднего тока растворения в растворах состава $0.2 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mM H}_2\text{SO}_4$ (1) и $0.2 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mM H}_2\text{SO}_4 + 10 \text{ mM (NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (2)

[**Fig. 2.** The dependence of Cu^{2+} ions concentration achieved at the period of $t = 1800 \text{ с}$; average ionization current in $0.2 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mM H}_2\text{SO}_4$ (1) and $0.2 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mM H}_2\text{SO}_4 + 10 \text{ mM (NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (2)]

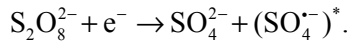
ний ток ее растворения $\langle i_{\text{Cu}} \rangle$ в течение 30-минутного интервала. Рассчитанные по закону Фарадея

$$\langle i_{\text{Cu}} \rangle = \frac{2F \cdot \Delta C V}{S t},$$

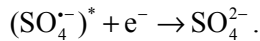
где $V = 0.10 \text{ л}$, $S = 4.40 \text{ см}^2$, $t = 1800 \text{ с}$, эти токи представлены на рис. 2 (правая ось). Таким образом, скорость растворения меди в катодной области составляет всего $1 \dots 3 \text{ мкА/см}^2$. Заметим, что по мере снижения электродного потенциала воспроизводимость результатов эксперимента несколько улучшается, причем видна тенденция к исчезновению зависимости $\langle i_{\text{Cu}} \rangle$ от потенциала. Результаты исследований при $E < -0.30 \text{ В}$ не представлены, т. к. в этой области потенциалов катодный процесс осложняется реакцией выделения водорода.

Как сказано выше, окисление металлического электрода при катодных потенциалах возможно, когда на металле одновременно протекает самопроизвольный (экзэргонический) катодный процесс, сопровождающийся достаточной убылью электрохимической свободной энергии. Если при этом найдется какой-либо способ передачи энергии от экзэргонического процесса к эндэргоническому процессу окисления металла, то окисление может стать возможными в иммунной области. В данном случае экзэргонической катодной реакцией, оче-

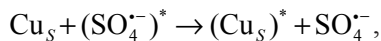
видно, является восстановление ионов $S_2O_8^{2-}$. Согласно [14], оно, предположительно, двухстадийное. На первой, медленной, одноэлектронной стадии возникает два аниона, причем один из них имеет неспаренный электрон:



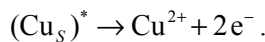
Высокоактивная частица $(SO_4^{\cdot-})^*$ способна быстро присоединить второй электрон, превращаясь в обычный анион SO_4^{2-} :



При передаче избытка своей энергии поверхностным атомам металла (*in situ nascendi*),



их ионизация будет возможной и в иммунной области потенциалов:



Аналогичная, по сути, трактовка явления дана в работах [2–7, 13] применительно к растворам с другими кислородсодержащими окислителями. Ионизация металла и восстановление окислителя связывается посредством общих промежуточных частиц разной природы. Заметим, что в данной интерпретации речь идет лишь о кажущихся нарушениях законов электрохимической термодинамики.

Представление об эффективности влияния катодного процесса (1) на окисление металла (2) можно получить, вычислив отношение их скоростей:

$$\xi = \langle i_{S_2O_8^{2-}} \rangle / \langle i_{Cu} \rangle \quad (5)$$

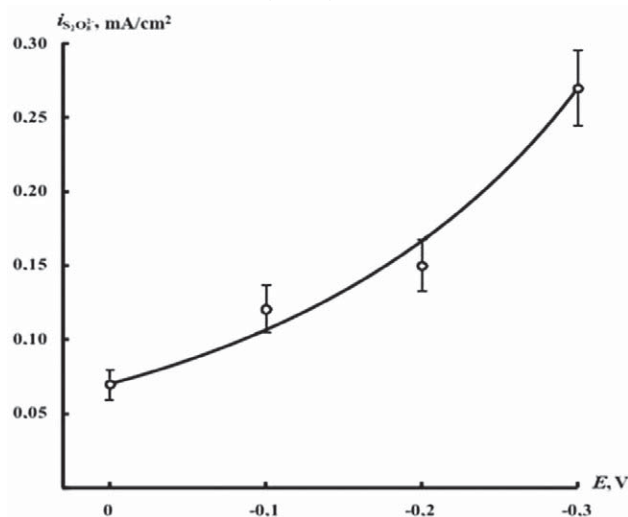


Рис. 3. Зависимость тока восстановления ионов $S_2O_8^{2-}$ от потенциала в растворе 0.2 M Na_2SO_4 + 1 mM H_2SO_4 + 10 mM $(NH_4)_2S_2O_8$

[Fig. 3. The dependence of current of $S_2O_8^{2-}$ ions reduction on the potential in 0.2 M Na_2SO_4 + 1 mM H_2SO_4 + 10 mM $(NH_4)_2S_2O_8$]

На рис. 3 показана зависимость средней по времени скорости восстановления ионов $S_2O_8^{2-}$ (за 30-минутный интервал) от потенциала. Отношения (5), вычисленные при потенциалах 0.00, -0.10, -0.20 и -0.30 В, соответственно равны 55, 80, 120 и 250. Они указывают на очень слабую взаимосвязь парциальных электродных реакций (3) и (4). Действительно, на один ион Cu^{2+} , образующийся в катодной области потенциалов, требуется восстановление 55–250 ионов $S_2O_8^{2-}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При катодных потенциалах ($E = 0.00 \dots -0.30$ В) в подкисленном сульфатном растворе с добавками окислителя 0.01 M $(NH_4)_2S_2O_8$ медный электрод подвергается медленному растворению: $\langle i_{Cu} \rangle \sim 1$ мкА/см². Скорость растворения зависит от потенциала немонотонно, но при снижении потенциала эта зависимость постепенно исчезает.

Причиной растворения металла в иммунной области считается взаимосвязь парциальных электродных процессов восстановления ионов $S_2O_8^{2-}$ и окисления поверхностных атомов Cu_s . Взаимосвязь вызывает перераспределение электрохимической свободной энергии между этими процессами, что ведет к кажущимся отклонениям от законов электрохимической термодинамики. Эффективность взаимосвязи процессов невелика: в зависимости от величины катодного потенциала на один образовавшийся ион Cu^{2+} требуется восстановление от 55 до 250 ионов $S_2O_8^{2-}$.

Результаты исследований получены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием ВГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колотыркин Я. М., Флорианович Г. М. // *Защита металлов*, 1984, т. 20, № 1, с. 14–24.
2. Крейзер И. В., Тутукина Н. М., Зарцын И. Д., Маршаков И. К. // *Защита металлов*, 2004, т. 38, № 3, с. 261–267.
3. Маршаков И. К., Волкова Л. Е., Тутукина Н. М., Крейзер И. В. // *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация*, 2005, № 2, с. 43–53.
4. Маршаков И. К., Тутукина Н. М., Волкова Л. Е. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2008, т. 10, № 1, с. 35–38.
5. Зарцын И. Д., Федянин Д. О. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2010, т. 12, № 3, с. 301–306.
6. Зарцын И. Д., Федянин Д. О. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2011, т. 13, № 2, с. 142–149.

7. Topalov A. A., Cherevko S., Zeradjani A. R., Meier J. C., Katsounaros I., Mayrhofer K. J. J. // *J. Chem. Sci.*, 2014, vol. 5, p. 631.
8. Кондрашин В. Ю. // *Защита металлов*, 2004, т. 40, № 4, с. 414–420.
9. Moon S. M., Pyun S. I. // *Corrosion Science*, 1997, vol. 39, № 2, pp. 399–408.
10. Маршаков А. И., Михайловский Ю. Н. // *Электрохимия*, 1994, т. 30, № 4, с. 476–483.
11. Кондрашин В. Ю. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2012, т. 14, № 3, с. 317–327.
12. Маршаков А. И., Соколова Т. И., Михайловский Ю. Н. // *Защита металлов*, 1997, т. 33, № 1, с. 35–42.
13. Зарцын И. Д., Шугуров А. Е., Маршаков И. К. // *Защита металлов*, 2000, т. 36, № 2, с. 164–169.
14. Назмутдинов Р. Р., Глухов Д. В., Цирлина Г. А., Петрий О. А. // *Электрохимия*, 2002, т. 38, № 7, с. 812–824.

COPPER DISSOLUTION IN PERSULPHATE ENVIRONMENTS AT CATHODIC POTENTIALS

© 2017 V. Yu. Kondrashin, M. F. Shafrova

Voronezh State University, 1 Universitetskaya sq., 394018 Voronezh,
Russia e-mail: volchovlad@yandex.ru

Received 30.10.2017

Abstract. The paper studies the dissolution of a copper electrode at cathodic potentials in a solution containing persulphate ions as an oxidant of $S_2O_8^{2-}$. The investigation of the nature of interference of partial electrode processes which was carried out earlier for a number of metals in solutions with oxygen-containing oxidants (O_2 , H_2O_2 , NO_2^- , $Cr_2O_7^{2-}$, etc.) shows that the crucial role in this phenomenon is played by highly active intermediates of different nature, the hydroxyl ions OH^- , in particular. They are generated in the reaction zone (at the metal/solution interphase) during the reduction of the oxidant. As a result, the activation energy of the process of the metal ionization decreases. Moreover, under particular conditions it is accompanied by the transfer of the free electrochemical energy from the cathodic process to the process of the metal oxidation. As a consequence, this transfer demonstrates an apparent violation of the laws of electrochemical thermodynamics since the metal gains an ability to oxidise in the immune area of electrode potentials. The specific feature of persulphate ions is that their reduction is accompanied with the formation of sulphate ions instead of hydroxyl ions. The study was carried out with a stationary copper electrode in deoxygenated solutions of i) $0.2 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0.01 \text{ M (NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + 0.001 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ and ii) $0.2 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0.001 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ for comparison. Both solutions were stirred at a constant rate. The chosen potential range was between 0.20 and 0.30 V where the cathodic potentials range was between 0.00 and 0.30 V. The concentration of Cu^{2+} ions which were formed in the work space of the cell after 30 minutes of cathodic polarization served as a measure of metal dissolution. It was revealed that for this time interval, a Cu^{2+} concentration of 0.5–0.6 μM was achieved in the solution with the $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ oxidant. However, in the solution without the oxidant the concentration of Cu^{2+} was up to 0.1 μM under the same polarization conditions. In accordance with these concentrations the average rates of copper dissolution were 1.2–1.5 and $\sim 0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Therefore, in the cathodic range of potentials the metal ionization is conjugated with the reduction of persulphate ions. The effectiveness of conjugation is low. Between 55 and 250 ions of $S_2O_8^{2-}$ are required to form one Cu^{2+} ion. The interpretation of the phenomenon is based on the idea of a stage reduction of persulphate with the formation of highly active radical as one of intermediates of $(\text{SO}_4^{\cdot-})^*$. The latter provides the energy transfer from the cathodic reaction to the process of copper atom ionization.

Keywords: cathodic potential, copper dissolution, persulphate solution, interference of partial processes.

ACKNOWLEDGMENTS

The results of the research were obtained using the equipment of VSU's Shared Scientific Equipment Centre.

REFERENCES

1. Kolotyркин Ya. M., Florianovich G. M. *Protection of Metals*, 1984, vol. 20, no. 1, pp. 14–24. (in Russian)
2. Kreizer I. V., Tutukina N. M., Zartsyn I. D., Marshakov I. K. *Protection of Metals and Physical Chemistry of*

- Surfaces*, 2002, vol. 38, no. 3, pp. 226–232. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1015609103529> Available at: <https://link.springer.com/article/10.1023/A%3A1015609103529>
3. Marshakov I. K., Volkova L. E., Tutukina N. M., Kreyzer I. V. *Proceedings of Voronezh State University. Series: Chemistry. Biology. Pharmacy*, 2005, no. 2, pp. 43–53. Available at: <http://www.vestnik.vsu.ru/pdf/chem-bio/2005/02/marshakov.pdf>. (in Russian)
4. Marshakov I. K., Tutukina N. M., Volkova L. E. *Condensed Matter and Interphases*, 2008, vol. 10, no. 1, pp. 35–38. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_10_1_2008_007.pdf (in Russian)
5. Zartsyn I. D., Fedyanin D. O. *Condensed Matter and Interphases*, 2010, vol. 12, no. 3, pp. 301–306. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_12_3_2010_013.pdf (in Russian)
6. Zartsyn I. D., Fedyanin D. O. *Condensed Matter and Interphases*, 2011, vol. 13, no. 2, pp. 142–149. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_13_2_2011_004.pdf. (in Russian)
7. Topalov A. A., Cherevko S., Zeradjani A. R., Meier J. C., Katsounaros I., Mayrhofer K. J. J. *J. Chem. Sci.*, 2014, vol. 5, p. 631. DOI: 10.1039/c3sc52411f
8. Kondrashin V. Yu. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2004, vol. 40, no. 4, pp. 371–376. DOI: <https://doi.org/10.1023/B:PROM.0000036960.58090>
91. Available at: <https://link.springer.com/article/10.1023/B%3APROM.0000036960.58090.91>
9. Moon S. M., Pyun S. I. *Corros. Sci.*, 1997, vol. 39, no. 2, pp. 399–408. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(97\)83354-9](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(97)83354-9). Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X97833549>
10. Marshakov A. I., Mihaylovskiy Yu. N. *Russian Journal of Electrochemistry*, 1994, vol. 30, no. 4, pp. 476–483. (in Russian)
11. Kondrashin V. Yu. *Condensed Matter and Interphases*, 2012, vol. 14, no. 3, pp. 317–327. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_14_3_2012_007.pdf. (in Russian)
12. Marshakov A. I., Sokolova T. I., Mihaylovskiy Yu. N. *Protection of Metals*, 1997, vol. 33, no. 1, pp. 35–42. (in Russian)
13. Zartsyn I. D., Shugurov A. E., Marshakov I. K. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2000, vol. 36, no. 2, pp. 140–145. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02758337> Available at: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF02758337>
14. Nazmutdinov R. R., Gluhov D. V., Tsirlina G. A., Petriy O. A. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2002, vol. 38, no. 7, pp. 812–824. DOI: <https://link.springer.com/article/10.1023/A%3A1016340531866>. Available at: <https://doi.org/10.1023/A:1016340531866>

Кондрашин Владимир Ю. – к. х. н., доцент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет; e-mail: volchovlad@yandex.ru

Шафрова Марина Ф. – студентка 6 курса кафедры химии природных соединений, Воронежский государственный университет; e-mail: shafrova_marina@mail.ru

Kondrashin Vladimir Yu. – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of the Physical Chemistry Department, Voronezh State University; e-mail: volchovlad@yandex.ru

Shafrova Marina F. – student of the Chemistry of Natural Compounds Department, Voronezh State University; e-mail: shafrova_marina@mail.ru