

ЕМКОСТЬ И ИМПЕДАНС ЗОЛОТОГО ЭЛЕКТРОДА В РАСПЛАВЕ БРОМИДА ТЕТРАБУТИЛАММОНИЯ

© 2015 Л. В. Ситников, Е. В. Кириллова

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, ул. Академическая, 20, 620990 Екатеринбург, Россия
e-mail: e.kirillova@ihte.uran.ru*

Поступила в редакцию 29.10.2014 г.

Аннотация. Измерены дифференциальная емкость и импеданс системы Au — расплав бромида тетрабутиламмония. Обнаружено изменение формы емкостных кривых в зависимости от частоты переменного сигнала. Показано, что с уменьшением частоты до 1—10 Гц измеряемая емкость совпадает с емкостями, рассчитанными из мнимой части импеданса и из эквивалентной электрохимической схемы.

Ключевые слова: емкость, импеданс, адсорбция, ионная жидкость.

ВВЕДЕНИЕ

За последние 10—12 лет возрос интерес к ионным жидкостям (ИЖ) как перспективным материалам для экологически чистых химических, электро- и биохимических производств и отраслей энергетики, благодаря общим для этого класса соединений свойствам: низкому давлению паров, широкому доступному диапазону поляризации, сравнительно высокой ионной электропроводности и др. Ионные жидкости с температурой плавления до 100 °С широко изучаются во всем мире, и накопленный на сегодняшний момент экспериментальный материал огромен и зачастую противоречив. В частности, формы кривых дифференциальной емкости, полученные разными коллективами авторов в близких по составу ионных жидкостях на разных электродах, могут различаться вплоть до полной противоположности: от классической электрохимической восходящей параболы с одним или двумя минимумами до параболы с нисходящими ветвями и одним или двумя максимумами (т. н. «колоколообразная» и «двугорбая» формы емкостной кривой). Такая же картина наблюдается при изучении одного электрода в разных ИЖ: например, для золотого электрода получены емкостные кривые как с восходящими, так и с нисходящими ветвями [1, 2]. А. А. Корнышев дал теоретическое обоснование необычной форме емкостных кривых с нисходящими ветвями [3]. Согласно его модели, в отсутствие специфической адсорбции дифференциальная емкость на границе ИЖ/электрод про-

ходит через максимум в точке потенциала нулевого заряда (ПНЗ). При наличии специфической адсорбции зависимость емкости от потенциала приобретает вид кривой с двумя максимумами, а ПНЗ соответствует минимуму между этими максимумами. Этот вывод был подтвержден экспериментальными данными [4, 5].

ИЖ с температурой плавления выше 100 °С привлекают к себе меньше внимания из-за меньшей перспективности для промышленного применения. В частности, тетрабутиламмония бромид (ТБАБ) используется как катализатор, реактив для органического синтеза [6, 7], растворитель или, наоборот, электролит в водном растворе [8, 9]. Однако в то же время ТБАБ — ионная жидкость с относительно простым (в сравнении с более легкоплавкими ИЖ) строением органического катиона и может использоваться как модельная система большой органический катион — маленький неорганический анион. В связи с этим в данной работе поставлена цель измерить емкость Au-электрода в расплаве ТБАБ в зависимости от потенциала, температуры, частоты переменного сигнала, сравнить ее емкостью, рассчитанной из мнимой части импеданса и из эквивалентной электрохимической схемы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для измерения емкости и импеданса использовалась трехэлектродная ячейка (рис. 1). Рабочий электрод представлял собой шарик диаметром 2 мм

из золота, оплавленного на плазменной горелке до зеркального блеска с целью уменьшения неоднородности поверхности электрода. Контейнером и одновременно поляризующим электродом служил платиновый тигель. В качестве электрода сравнения использовали серебряную проволоку. Перед началом работы электроды промывали в ацетоне, затем в дистиллированной воде и высушивали на воздухе. Измерения проводили в токе очищенного аргона с расходом в 1—3 л/ч.

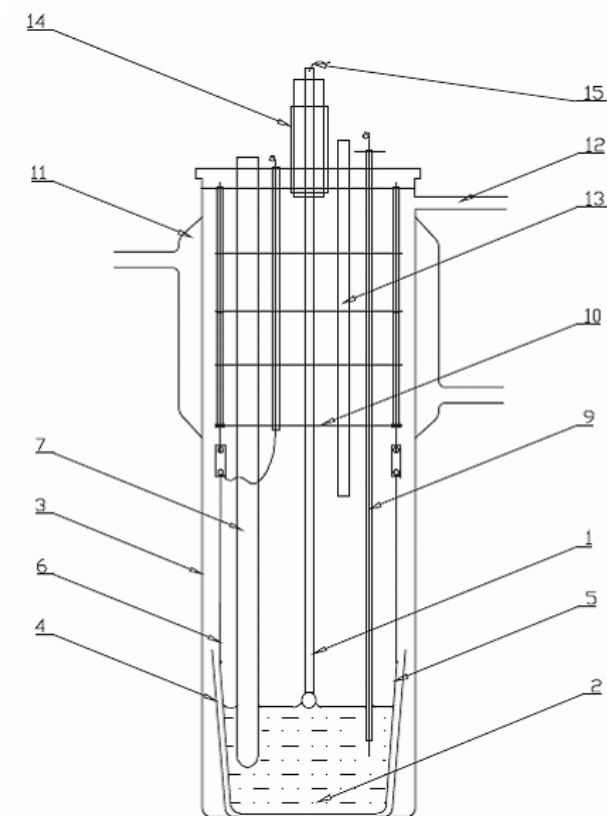


Рис. 1. Ячейка для измерения импеданса и емкости: 1 — рабочий электрод, 2 — электролит, 3 — пробирка, 4 — изолирующий тигель, 5 — платиновый тигель, 6 — токоподвод, 7 — чехол термпары, 9 — электрод сравнения, 10 — тепловой экран, 11 — рубашка охлаждения, 12 и 13 — патрубки, 14 — шлиф, 15 — вывод рабочего электрода

Спектры импеданса и емкостные кривые снимали в диапазоне частот переменного сигнала 1—10⁴ Гц. При более высоких и более низких частотах наблюдался значительный разброс экспериментальных точек. Интервал поляризаций выбирали по циклической вольт-амперной кривой (рис. 2) так, чтобы его края включали в себя начало электрохимической реакции. Скорость развертки потенциала задавали равной 2 мВ/с, по-

скольку уменьшение скорости ниже этого значения уже не сказывалось на форме кривых. Было выбрано анодное направление развертки потенциала, дающее более четкий рельеф емкостной кривой. Амплитуда переменного сигнала при всех измерениях составляла 20 мВ. Потенциалы приведены относительно серебряного квазиэлектрода сравнения.

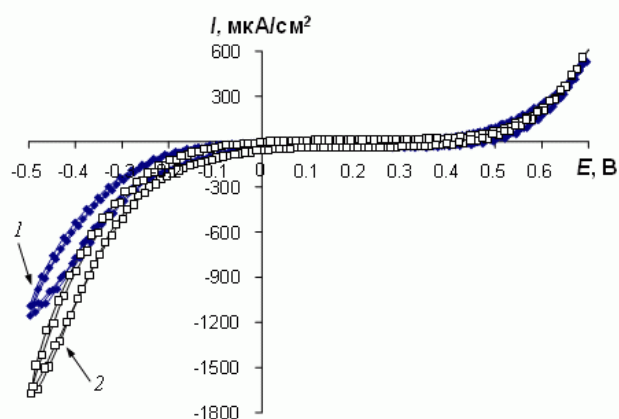


Рис. 2. ЦВА Au/ТБАБ, скорость развертки 10 мВ/с, T=400 К (1) и 410 К (2)

Температуру в печи сопротивления задавали микропроцессорным регулятором с точностью ±0,5 °С и контролировали отдельной термпарой (рис. 1).

Измерения проводили на потенциостате-гальваностате PARSTAT 2273. Зависимость емкости от потенциала получали при развертке потенциала с шагом 10 мВ и с выдержкой в течение 5 с на каждом шаге потенциала. Второй способ заключался в том, что снимали частотные спектры импеданса с шагом 50 мВ и выдержкой 30 с, рассчитывали емкость из мнимой части импеданса и строили зависимость от потенциала. Помимо этого, емкость получали с помощью расчета параметров эквивалентной электрохимической схемы. Обработку данных проводили с помощью программного обеспечения в комплекте прибора PARSTAT 2273.

Для работы использовали ТБАБ чистоты 99,5%. Дополнительную очистку рабочего электролита проводили двумя способами:

1. Вакуумирование при ступенчатом нагреве от комнатной температуры до 80 °С в течение 8 часов.
2. Перекристаллизация в ацетоне, сушка над фосфорным ангидридом, вакуумирование при 80 °С в течение 4 часов.

Как показали измерения емкости (рис. 3), первый вариант очистки не достаточен: присутствие примесей проявляется в дополнительном (среднем) максимуме на кривой; воспроизводимости результатов удалось добиться только при использовании второго способа очистки. Далее в работе будут обсуждаться только результаты, полученные при работе с ТБАБ, очищенным способом 2.

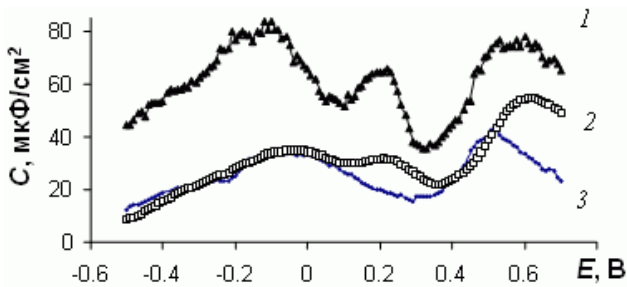


Рис. 3. Дифференциальная емкость Au-электрода в ТБАБ, $f=1$ кГц, при очистке без перекристаллизации, $T=410$ К (1) и 400 К (2), при очистке с перекристаллизацией, $T=400$ К (3)

Выдержка расплава в течение 1 часа при заданной температуре при потенциале разомкнутой цепи с контролем сопротивления показала, что расплав ТБАБ термически устойчив от 104 °С (температура плавления) до 135 °С. Основные эксперименты проводились при $T=127$ °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1. Емкость электрода

На рис. 4 приведены емкостные кривые, снятые при разной частоте переменного тока. Как можно видеть из рисунка, с уменьшением частоты емкость увеличивается, а форма кривой меняется от параболы с нисходящими ветвями и двумя максимумами («двугорбая» форма) при частотах 100 Гц — 10 кГц до обычной восходящей параболы с двумя минимумами (1—10 Гц). Уменьшение частоты приводит к возрастанию емкости и сближению экстремумов, что совпадает с данными, полученными ранее в системах золото/высокотемпературный солевой расплав [10]. Следует отметить сравнительно низкую величину минимальной емкости (6 мкФ/см²) на частоте 10 кГц, где, как принято считать, в измеряемую емкость не вносят вклад медленные процессы адсорбции и, где она совпадает с емкостью двойного слоя [11]. Для растворов типичным значением минимальной емкости считается 20—40 мкФ/см², а повышение температуры обычно приводит к росту емкости [11], что наблю-

дилось и в нашей работе (рис. 3). Возможно, сравнительно маленькое значение емкости связано с увеличением зазора между обкладками двойного электрического слоя (ДЭС) на границе раздела за счет большого радиуса органического катиона, поскольку емкость обратно пропорциональна расстоянию между пластинами конденсатора.

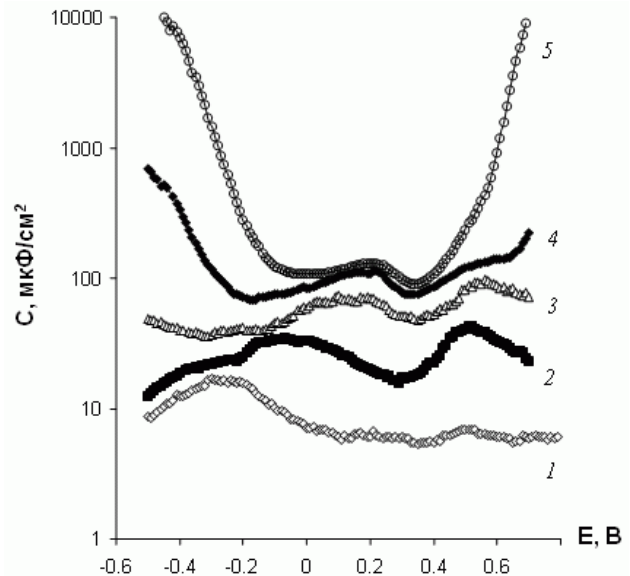


Рис. 4. Дифференциальная емкость Au-электрода в ТБАБ, $T=400$ К, при частоте переменного сигнала 10 кГц (1), 1 кГц (2), 100 Гц (3), 10 Гц (4), 1 Гц (5)

Обращение формы кривой с изменением частоты — превращение нисходящей параболы в восходящую — ставит вопрос, какую точку на кривой считать соответствующей ПНЗ электрода при данной частоте. Уменьшение частоты не влияет на положение анодного минимума емкости, а катодный минимум при этом смещается в положительную сторону, т. е. минимумы сближаются (рис. 5). Это дает основание предположить, что ПНЗ соответствует катодному минимуму емкости, поскольку для него характерно смещение в положительную сторону с понижением частоты [10]. При этом анодный минимум можно отнести к прочной хемосорбции бромид-ионов на золоте.

В работе [12], со ссылкой на экспериментально полученные кривые [13], было показано, что для емкостной кривой в виде нисходящей параболы с двумя максимумами («двугорбая» форма) в ионных жидкостях потенциалу нулевого заряда соответствует минимум между двумя горбами. Если ориентироваться на емкостные кривые, снятые при 1 кГц и 100 Гц (рис. 4) и имеющие именно такую форму, то на кривых, снятых при более низких

частотах (10 Гц и 1 Гц), потенциалу нулевого заряда будет соответствовать анодный минимум. Для окончательного вывода требуется дальнейшее исследование ионных жидкостей с катион-анионным составом, близким к ТБАБ.

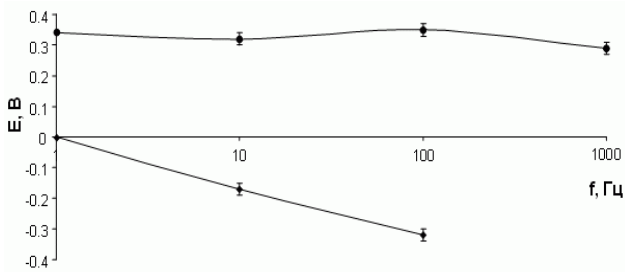


Рис. 5. Частотная зависимость потенциалов анодного (1) и катодного (2) минимумов емкости в системе Au/расплав ТБАБ

На высокой (10 кГц) частоте анодный минимум отсутствует, что может быть объяснено отсутствием на этой частоте вклада адсорбции бромид-ионов в измеряемую емкость. В солевых расплавах при высоких температурах анодный минимум емкости на золоте наблюдается при всех частотах, а также обнаружен анодный максимум на электрокапиллярных кривых [10, 14]. Упрощение формы емкостной кривой с повышением частоты, исчезновение адсорбционных пиков отмечалось в [11] и связывалось с тем, что частотозависимой является именно адсорбционная составляющая емкости.

2. Расчет емкости из импеданса

На рис. 6 представлен типичный вид годографов импеданса при малых (кривые 1, 2) и относительно больших (кривые 3, 4) величинах поляризации. Поляризация электрода, приводящая к протеканию электрохимической реакции (превышающая интервал от -0.7 до $+0.5$ В), в экспериментах не применялась. Для расчета параметров импеданса использовались эквивалентные электрохимические цепи, представленные на рис. 7. Здесь R_{el} — сопротивление электролита, C_{del} — емкость ДЭС, C_{ads} — адсорбционная емкость, R_1 и R_2 — сопротивления. При относительно высоких поляризациях, когда начинается возрастание тока, годографы лучше описываются двумя параллельно соединенными RC-цепочками (цепь 1 на рис. 7), область небольших поляризаций лучше описывается последовательным подключением RC-цепочек (цепь 2 на рис. 7), однако скачкообразного изменения формы годографа с варьированием потенциала не происходит.

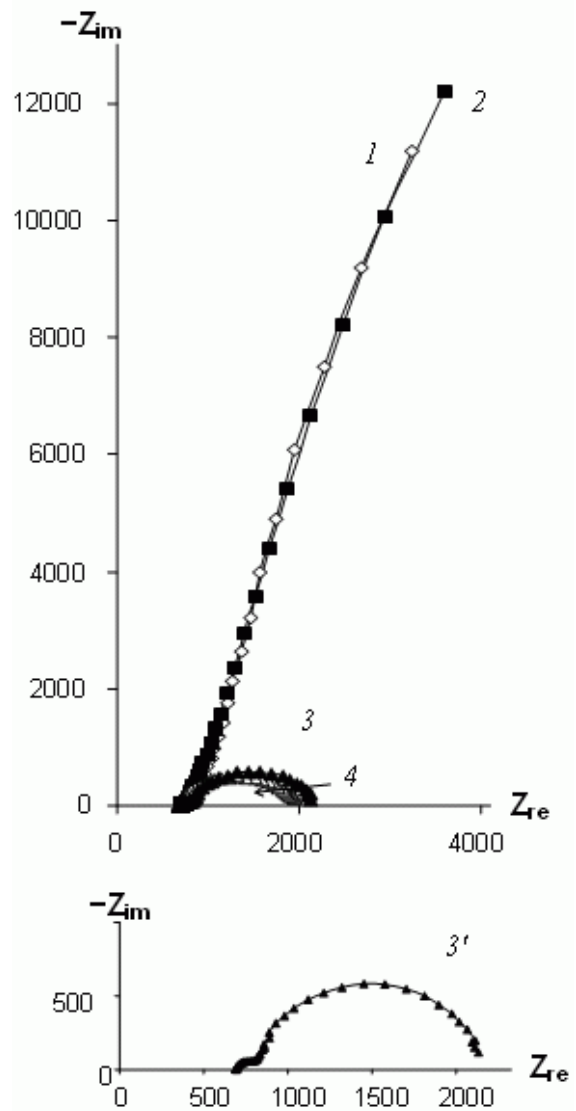


Рис. 6. Годограф импеданса при 0.1 В (1), 0.3 В (2), 0.7 В (3) и -0.4 В (4). На выноске (3') — годограф (3) в увеличенном масштабе

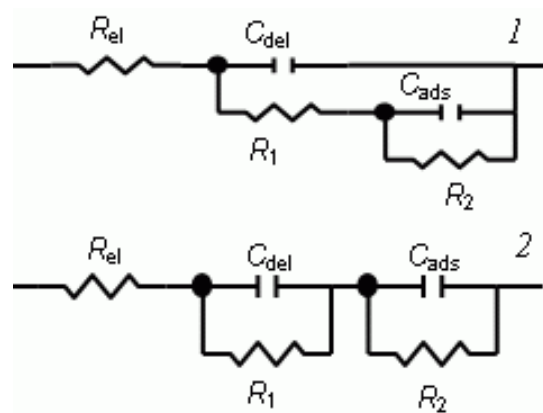


Рис. 7. Эквивалентная цепь для расчета параметров импеданса Au в расплаве ТБАБ при малой (1) и большой (2) электрической поляризации

Форма полученной таким способом кривой адсорбционной емкости имеет вид восходящей параболы с двумя минимумами (рис. 8) и качественно совпадает с емкостью, измеренной при развертке потенциала на частоте 10 Гц. Это позволяет предположить, что изменение величины емкости с частотой (частотная дисперсия) связано, помимо неоднородности поверхности электрода, с присутствием специфически адсорбирующихся ионов. Как было показано, например, в [15, 16] при адсорбции галогенид-ионов на золоте в водных растворах галогенидов щелочных металлов (ГЦМ), замедленной стадией является как сама адсорбция, так и сопровождающие хемосорбцию и неразрывно связанные с ней процессы перестройки ДЭС и реконструкции поверхности. Для тяжелых органических ионов эти процессы, очевидно, протекают еще медленнее и имеют еще большее время отклика, поэтому форма емкостной кривой определяется адсорбцией и представляет собой восходящую параболу только на самых низких частотах.

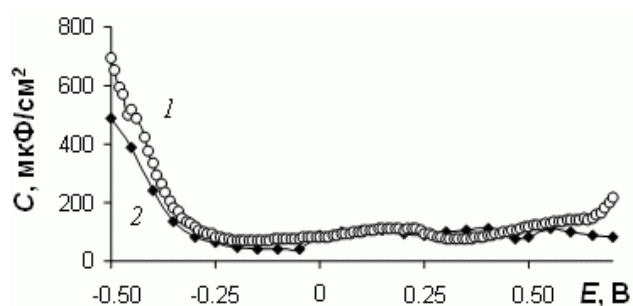


Рис. 8. Емкость электрода, измеренная напрямую при $f=10$ Гц (1), и адсорбционная емкость (2)

Катодная ветвь емкостной кривой совпадает с расчетной адсорбционной емкостью лучше, чем анодная (рис. 8). Возможное объяснение состоит в том, что в случае химической адсорбции анионов емкостный элемент цепи, как мы предполагаем, описывает анодную ветвь хуже, чем катодную, поскольку при хемосорбции происходит частичная взаимная компенсация электрического заряда в ДЭС между адсорбирующимся анионом и положительно заряженной поверхностью электрода. Это может служить возможной причиной искажения анодной ветви измеряемой емкости и несоответствия ее с расчетной. Аналогичное явление было замечено ранее для импеданса систем Au/расплав ГЦМ [10, 17] и Ag/расплав ГЦМ [18]. Также можно предположить, что изменение с частотой не только значения емкости, но также и фор-

мы емкости, которое мы наблюдали в данном исследовании, тоже может быть связано с адсорбцией бромид-ионов на электроде. Емкость ДЭС с помощью расчета параметров эквивалентной схемы, к сожалению, получить не удалось. Использование элемента с постоянным фазовым углом (СРЕ) помогло бы более точно описать полученные спектры, однако формальная аппроксимация с помощью СРЕ не способна разделить отдельные составляющие отклонения от чистой емкости. Известно [19, 20], что импеданс поверхности твердого электрода в отсутствие фарадеевских процессов имеет разные причины отклонения от идеально-емкостного поведения, в которые могут входить и неоднородность поверхности поликристаллического электрода, и влияние специфической адсорбции ионов, т. е. выделить влияние хемосорбции на емкость с помощью СРЕ нельзя. Поэтому в эквивалентной цепи мы использовали емкость, а не СРЕ.

Второй способ сравнения емкости, измеренной при развертке потенциала, с данными импеданса заключался в пересчете мнимой составляющей импеданса на зависимость емкости от потенциала (рис. 9 и 10) по стандартной формуле:

$$Z_{im} = -\frac{1}{2\pi f C}$$

Как было показано в [2], этот способ расчета позволяет более надежно сравнивать между собой емкость, полученную для разных ионных жидкостей или для разных электродов.

Понижение частоты ведет к сближению величин емкости, полученных при разных направлениях развертки потенциала, а также рассчитанных из серии импеданса (рис. 10). При таком методе расчета лучшее совпадение наблюдается, наоборот, для анодной ветви кривой, что, возможно, связано с маленьким размером бромид-ионов, тогда как при электростатической адсорбции катионов тетрабутиламмония пространственные затруднения сказываются на величине емкости вплоть до 1 Гц.

Таким образом, существенная зависимость формы емкости от выбранной частоты переменного сигнала может служить объяснением разброса экспериментальных данных, полученных разными авторами в одних и тех же или близких по составу системах. Учет влияния частоты в системах со специфически адсорбирующимися ионами, а также с высокими временами релаксации ионов, способен дать более полную информацию по свойствам границы раздела исследуемых систем.

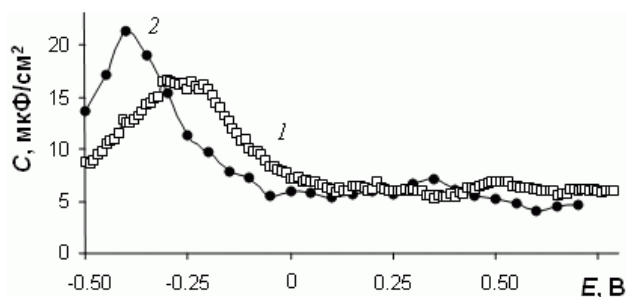


Рис. 9. Емкость электрода, измеренная напрямую (1), и емкость, рассчитанная из серии импеданса (2), $f=10$ кГц

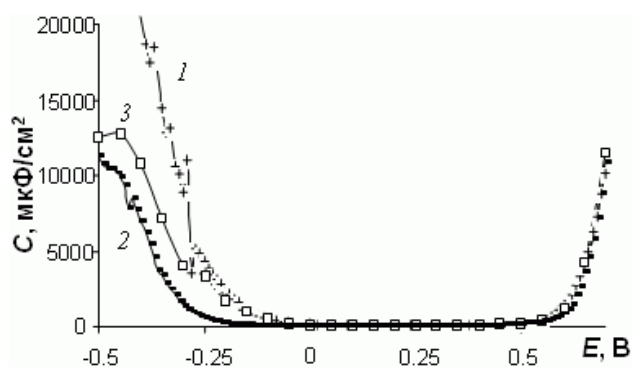


Рис. 10. Емкость электрода, измеренная напрямую при катодной (1) и анодной (2) развертке потенциала, и емкость, рассчитанная из мнимой составляющей импеданса (3), $f=1$ Гц

ВЫВОДЫ

1. Впервые изучена зависимость емкости Au в расплаве ТБАБ от потенциала, частоты и температуры. Изменение частоты сигнала приводит к инверсии формы кривой от нисходящей параболы с двумя максимумами (100 Гц — 10 кГц) до восходящей параболы с двумя минимумами (1—10 Гц). Таким образом, в области высоких частот, где измеряемая емкость совпадает с емкостью ДЭС, в этой ионной жидкости наблюдается такое же аномальное поведение емкости, как в некоторых других ИЖ [1—2, 4—5, 13].

2. Емкость, рассчитанная из мнимой составляющей импеданса, измеренного при развертке частоты, изменяется по тем же закономерностям, что и емкость, измеренная при развертке потенциала. Уменьшение частоты переменного сигнала ведет к сближению и полному совпадению величин, полученных этими двумя методами.

3. Зависимость адсорбционной емкости от потенциала, полученная из расчета параметров эквивалентной цепи, имеет вид восходящей параболы

с двумя минимумами и качественно совпадает с емкостью, измеренной напрямую при развертке потенциала на частоте 10 Гц, что позволяет предположить, что в области низких частот не только значение емкости, но и форма емкостной кривой определяется вкладом адсорбции ионов в общую емкость электрода.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках молодежного инновационного проекта 13-3-НП-617 «Адсорбция и строение двойного электрического слоя в ионных жидкостях на золоте по данным этанса и импеданса» УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Islam M. M., Alam M. T., Ohsaka T. // *J. Phys. Chem. C.*, 2008, vol. 112, pp. 16568—16574.
- Alam M. T., Islam M. M., Okajima T., Ohsaka T. // *J. Phys. Chem. C.*, 2008, vol. 112, pp. 16600—16608.
- Kornyshev A. A. // *J. Phys. Chem. B.*, 2007, vol. 111, pp. 5545—5557.
- Silva F., Gomes C., Figueiredo M., Costa R., Martins A., Pereira C. M. // *J. Electroanal. Chem.*, 2008, vol. 622, pp. 153—160.
- Lockett V., Horne M., Sedev R., Rodopoulos T., Ralston J. // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, vol. 12, pp. 12499—12512.
- Ranu B. C., et al. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2002, pp. 1520—1522.
- Duan E., et al. // *J. Mol. Liq.*, 2013, vol. 178, pp. 1—4.
- Saeidnia S., Sheikhshoae I. // *Chin. J. Chem.*, 2010, vol. 28, pp. 601—604.
- Польшина Е. Ю., Кичигин В. И., Шавкунов С. П. // *Коррозия: материалы, защита*, 2006, т. 8, с. 2—9.
- Кириллова Е. В., Докашенко С. И., Степанов В. П. // *Расплавы*, 2008, т. 4, с. 74—79.
- Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Батраков В. В. *Адсорбция органических соединений на электродах*. М.: Наука, 1968. 344 с.
- Georgi N. et al. // *J. Electroanal. Chem.*, 2010, vol. 649, pp. 261—267.
- Lockett V., Sedev R., Ralston J., Horne M., Rodopoulos T. // *J. Phys. Chem. C.*, 2008, vol. 112, pp. 7486—7495.
- Степанов В. П. *Физическая химия поверхности твердых электродов в солевых расплавах*. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 323 с.
- Pajkossy T., Wandlowski Th., Kolb D. M. // *J. Electroanal. Chem.*, 1996, vol. 414, pp. 209—220.
- Eberhardt D., Santos E., Schmickler W. // *J. Electroanal. Chem.*, 1996, vol. 419, pp. 23—31.
- Докашенко С. И., Кириллова Е. В., Степанов В. П. // *Расплавы*, 2004, т. 4, с. 47—61.
- Кириллова Е. В., Докашенко С. И., Степанов В. П. // *Расплавы*, 2007, т. 3, с. 37—43.

19. Леви М. Д., Дамаскин Б. Б., Багоцкая И. А. // *Итоги науки и техники*. Москва, ВИНТИ, 1983, т. 19, с. 3—46.

20. Kerner Z., Pajkossy T. // *Electrochim. Acta*, 2000, vol. 46, pp. 207—211.

CAPACITANCE AND IMPEDANCE OF THE GOLD ELECTRODE IN THE TETRABUTYLAMMONIUM BROMIDE MELT

©2015 L. V. Sitnikov, Ye. V. Kirillova

Institute of High Temperature Electrochemistry, the Ural Branch of the RAS, Akademicheskaya str, 20, 620990 Yekaterinburg, Russia
e-mail: e.kirillova@ihte.uran.ru

Received 29.10.2014

Abstract. Room-temperature ionic liquids are studied all over the world, and experimental capacitance-potential curve profiles obtained by different research teams widely vary from a classic form (an ascending parabola with one or two minima), to a descending parabola with one or two maxima. The purpose of this work was to study capacitance behavior of an ionic liquid with a relatively high melting point (above 100 °C). Differential capacitance and impedance of Au in tetrabutylammonium bromide melt were measured at 127 and 137 °C. The dependence of the capacitance curve profile on ac frequency, electrical potential and temperature was obtained. The capacitance directly measured at 1—10 Hz was found to be an ascending parabolic curve with two minima. Higher frequencies (100 Hz — 10 kHz) led to inversion of the curve to a descending form with two maxima. Thus an anomalous behavior of the capacitance (camel-shape curve) at high frequency range was detected, same to what had been found earlier for some other types of ionic liquids. The adsorption capacitance calculated from an impedance equivalent circuit is in agreement with the capacitance directly measured at 10 Hz, i. e. not only the capacitance value but the form of the curve itself is determined by adsorption contribution to total electrode capacitance.

Key words: capacitance, impedance, adsorption, ionic liquid.

REFERENCES

1. Islam M. M., Alam M. T., Ohsaka T. *J. Phys. Chem. C.*, 2008, vol. 112, pp. 16568—16574. DOI:10.1021/jp8058849 Available at: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp8058849>

2. Alam M. T., Islam M. M., Okajima T., Ohsaka T. *J. Phys. Chem. C.*, 2008, vol. 112, pp. 16600—16608. DOI:10.1021/jp804620m Available at: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp804620m>

3. Kornyshev A. A. *J. Phys. Chem. B.*, 2007, vol. 111, pp. 5545—5557. DOI:10.1021/jp067857o Available at: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp067857o>

4. Silva F., Gomes C., Figueiredo M., Costa R., Martins A., Pereira C. M. *J. Electroanal. Chem.*, 2008, vol. 622, pp. 153—160. DOI:10.1016/j.jelechem.2008.05.014. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022072808002337>

5. Lockett V., Horne M., Sedev R., Rodopoulos T., Ralston J. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, vol. 12, pp. 12499—12512. DOI: 10.1039/C0CP00170H Available at: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2010/cp/c0cp00170h>

6. Ranu B. C., et al. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2002, pp. 1520—1522. DOI:10.1039/B204363G Available at: pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2002/p1/b204363g

7. Duan E., et al. *J. Mol. Liq.*, 2013., vol. 178, pp. 1—4. DOI:10.1016/j.molliq.2012.10.026 Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732212003844>

8. Saeidnia S., Sheikhsaie I. *Chin. J. Chem.*, 2010, vol. 28, pp. 601—604. DOI:10.1002/cjoc.201090119 Available at: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cjoc.201090119/abstract>

9. Pol'shina E. Yu., Kichigin V. I., Shavkunov S. P. *Korroziya: materialy, zashchita*, 2006, vol. 8, pp. 2—9.

10. Kirillova E. V., Dokashenko S. I., Stepanov V. P. *Rasplavy*, 2008, vol. 4, pp. 74—79. Available at: <http://elibrary.ru/item.asp?id=11031131>

11. Damaskin B. B., Petrii O. A., Batrakov V. V. *Adorbtsiya organicheskikh soedinenii na elektrodakh*. Moscow, Nauka Publ., 1968, 344 p.

12. Georgi N. et al. *J. Electroanal. Chem.*, 2010, vol. 649, pp. 261—267. DOI:10.1016/j.jelechem.2010.07.004 Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1572665710003036>

13. Lockett V., Sedev R., Ralston J., Horne M., Rodopoulos T. *J. Phys. Chem. C.*, 2008, vol. 112, pp. 7486—7495. DOI: 10.1021/jp7100732 Available at: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp7100732>
14. Stepanov V. P. *Fizicheskaya khimiya poverkhnosti tverdykh elektrodov v solevykh rasplavakh*. Yekaterinburg, RAS, 2005, 323 p.
15. Pajkossy T., Wandlowski Th., Kolb D. M. *J. Electroanal. Chem.*, 1996, vol. 414, pp. 209—220. DOI:10.1016/0022-0728(96)04700-6 Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022072896047006>
16. Eberhardt D., Santos E., Schmickler W. *J. Electroanal. Chem.*, 1996, vol. 419, pp. 23—31. DOI:10.1016/S0022-0728(96)04872-3 Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022072896048723>
17. Dokashenko S. I., Kirillova E. V., Stepanov V. P. *Rasplavy*, 2004, vol. 4, pp. 47—61. Available at: <http://elibrary.ru/item.asp?id=17702765>
18. Kirillova E. V., Dokashenko S. I., Stepanov V. P. *Rasplavy*, 2007, vol. 3, pp. 37—43.
19. Levi M. D., Damaskin B. B., Bagotskaya I. A. *Ito-gi nauki i tekhniki*. Moscow, VINITI, 1983, vol. 19, pp. 3—46.
20. Kerner Z., Pajkossy T. *Electrochim. Acta*, 2000, vol. 46, pp. 207—211. DOI:10.1016/S0013-4686(00)00574-0 Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468600005740>

Ситников Леонид Валерьевич — м. н. с. лаборатории расплавленных солей Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург; тел.: +7(343) 3623395, e-mail: l.sitnikov@ihte.uran.ru

Sitnikov Leonid V. — Junior Researcher, Institute of High Temperature Electrochemistry, RAS; ph.: +7(343) 3623395, e-mail: l.sitnikov@ihte.uran.ru

Кириллова Екатерина Валерьевна — к. х. н., н. с. лаборатории расплавленных солей Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург; тел.: +7(343) 3623395, e-mail: e.kirillova@ihte.uran.ru

Kirillova Yekaterina V. — Cand. Sci. (Chem.), Researcher, Institute of High Temperature Electrochemistry, RAS; ph.: +7(343) 3623395, e-mail: e.kirillova@ihte.uran.ru