

УДК 541.138.2:546.59

АДСОРБЦИЯ И ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ МОНОАМИНОУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ НА ПЛАТИНИРОВАННОЙ ПЛАТИНЕ

© 2005 Т.В. Карташова, А.В. Введенский, Е.В. Бобринская

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 11.10.04

Методом циклической вольтамперометрии и кривых заряжения исследованы адсорбция и электроокисление аминокислоты (глицина) на Pt(Pt) электроде. Показано, что глицин в форме аниона необратимо адсорбируется на Pt(Pt) в сильно щелочной среде, при этом кинетика процесса адсорбции подчиняется уравнению Рогинского–Зельдовича, а стационарное заполнение поверхности Θ^{st} - изотерме Темкина. Степень заполнения поверхности зависит как от концентрации глицина, так и от потенциала адсорбции. Рассчитаны величины стандартной константы равновесия, изменения стандартной свободной энергии Гиббса и теплового эффекта процесса обменной адсорбции, а также его эффективной энергии активации. Электроокисление глицина происходит при потенциалах, превышающих 1,2 В по равновесному водородному электроду в данной среде, протекает с образованием формиат-иона, аммиака и CO_2 и характеризуется выходом по току, близким к 100 %.

ВВЕДЕНИЕ

Проблема электрохимической устойчивости алифатических аминокислот, в частности моноаминоуксусной (глицина) являлась предметом исследования в ряде работ [1-5]. Однако данные об электрохимическом поведении глицина противоречивы. Согласно [2-3], моноаминоуксусная кислота электрохимически устойчива на платиновом и золотом электродах в широкой области потенциалов вплоть до потенциалов выделения кислорода, однако способна адсорбироваться на золоте. При этом степень заполнения поверхности невелика и зависит от pH раствора. Напротив, в [5] показано, что в щелочном растворе глицин способен окисляться на платине, предложен механизм анодного процесса и рассчитан выход по току.

Задача данной работы - оценка электрохимической активности глицина на Pt(Pt) - электроде в 0,1 М водном растворе NaOH, а так же установление закономерностей его адсорбции. Согласно [6], доминирующей

формой существования моноаминоуксусной кислоты в данных условиях является анион $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Измерения проводили методами циклической вольтамперометрии и снятия кривых заряжения в стеклянной ячейке с разделенными электродными пространствами при комнатной температуре в атмосфере х.ч. аргона. В качестве основного рабочего электрода использовали Pt(Pt) сетку; в отдельных опытах применялась гладкая платина. Электрод сравнения - насыщенный хлоридсеребряный, вспомогательный электрод - платиновая проволока. Перед опытом рабочий электрод в течение 3 минут обрабатывали концентрированной азотной кислотой, тщательно промывали бидистиллятом и фоновым раствором. Перед каждым измерением электрод подвергали катодно-анодной активации при $E_r = -0,1$ и 1,7 В соответственно для получения чистой воспроизводимой поверхности. Все по-

тенциалы в работе приведены относительно потенциала E_r обратимого водородного электрода в растворе фона.

Растворы глицина ($1 \cdot 10^{-3} \div 1 \cdot 10^{-1}$ моль/дм³) готовили растворением навески препарата фирмы «Merck» в фоновом растворе. Изменение концентрации глицина после электроокисления определяли фотоколориметрически по методике, предложенной в [7].

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для определения областей потенциалов адсорбции, электроокисления и восстановления глицина предварительно были получены анодные, а затем катодные потенциодинамические кривые, начиная от стационарного потенциала гладкого Pt - электрода. Оказалось, что уже при концентрации глицина $1 \cdot 10^{-3}$ М на анодной кривой при потенциалах выше 1.2 В наблюдается увеличение тока (по сравнению с i, E_r - кривой в фоновом растворе), что предположительно обусловлено электроокислением аминокислоты. По достижении $E_r \sim 1,55$ В ток несколько снижается, а его последующий рост обусловлен процессом выделения кислорода. Увеличение содержания глицина в растворе приводит к последовательному возрастанию тока окисления, однако практически не влияет на положение максимума тока. В то же время катодные кривые, полученные в фоновом электролите и в растворе с добавкой аминокислоты, практически не различаются.

Переход к Pt(Pt)-электроду сколь либо заметно не сказывается на форме поляризационных кривых и положении анодного максимума, приводя лишь к существенному росту тока.

Электроокисление глицина

В отсутствие аминокислоты на Pt/Pt электроде (рис. 1) можно выделить три характерные области. В водородной области I ($E_r = 0 \div 0.43$ В) процессы образования и ионизации адсорбированного атомарного водорода протекают практически обратимо, т.к. площади под соответствующими участками поляризационных кривых, снятых в прямом и обратном направлении, совпадают. За двойнослойной областью II, в которой токи малы и определяются зарядом двойного слоя, следует кислородная (III), начинающаяся при $E_r \geq 0,8$ В. Процессы с участием атомарного кислорода характеризуются определенной необратимостью: десорбция кислорода при обратном ходе кривой происходит при потенциалах, соответствующих на анодной ветви вольтамперограммы заряду двойного слоя. Интенсивное выделение молекулярного кислорода на Pt начинается при потенциалах $E_r \geq 1,5$ В.

Введение добавки глицина приводит к существенному росту тока на анодной ветви циклограммы в области IV, накладывающейся на область потенциалов адсорбции кислорода, с максимумом при $E_r \sim 1,35$ В, что

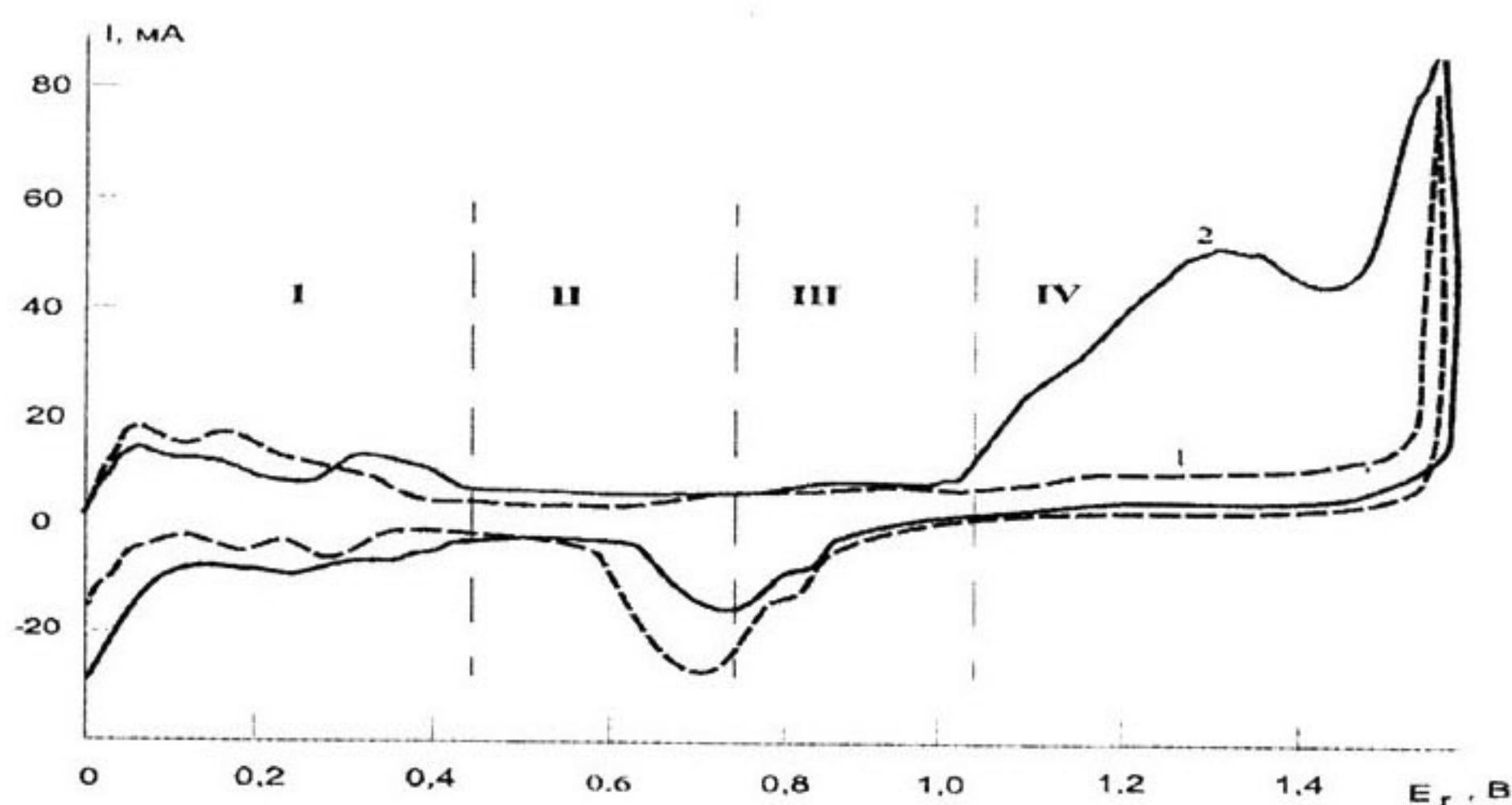


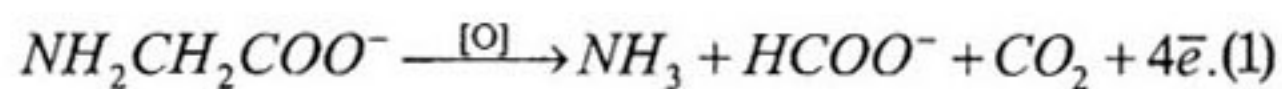
Рис. 1. Циклические вольтамперограммы на Pt/Pt - электроде в 0,1М NaOH(1) и 0,1М NaOH + 0,03М Gly(2).

АДСОРБЦИЯ И ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ МОНОАМИНОУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ НА ПЛАТИНИРОВАННОЙ ПЛАТИНЕ

может быть связано лишь с процессом электроокисления глицина. Высота максимума изменяется со скоростью наложения потенциала, однако его положение при этом остается неизменным. Об окислении глицина свидетельствует также уменьшение его концентрации в исследуемом растворе, зафиксированное с помощью фотоколориметрического анализа. Наблюдаемое на всех кривых обратного хода уменьшение высоты пиков десорбции кислорода, а также их некоторое смещение в анодную сторону, вероятно связано с адсорбцией аминокислоты и (или) продуктов ее окисления на электроде.

Фиксируя с помощью кулонометра заряд, пропущенный через систему, нами рассчитаны значения выходов по току. Оказалось, что в области потенциалов максимума выход по току близок к 100% при условии «мягкого» окисления глицина, которое, судя по [5], протекает с участием четырех электронов, а основными продуктами окисления являются аммиак¹, формиат – ион и CO₂:

¹ Качественно наличие аммиака в продуктах окисления зафиксировано по реакции с реактивом Несслера



В области потенциалов $E_r > 1,55$ В выход по току снижается и не превышает 75% .

Исследование адсорбционного поведения глицина

Адсорбцию аминокислоты изучали с помощью метода снятия кривых заряжения [8]. На соответствующей Q, E_r - кривой, полученной в растворе фона при $I = 20$ мА (рис.2, кр.1), также как и на анодной ветви циклограммы, имеются три характерные области: I – ионизации атомарного водорода, II – двойнослойная и III – адсорбции атомарного кислорода. Необходимо отметить, что кривая заряжения, полученная интегрированием анодной ветви фоновой циклограммы при минимальной скорости развертки потенциала 0,1 мВ/с (рис.2, кр.1'), практически полностью совпадает с непосредственно снятой кривой заряжения, что и следовало ожидать.

При внесении добавки аминокислоты, начиная с потенциала $E_r \sim 1,2$ В, протекает процесс ее окисления, чему на кривой заряжения

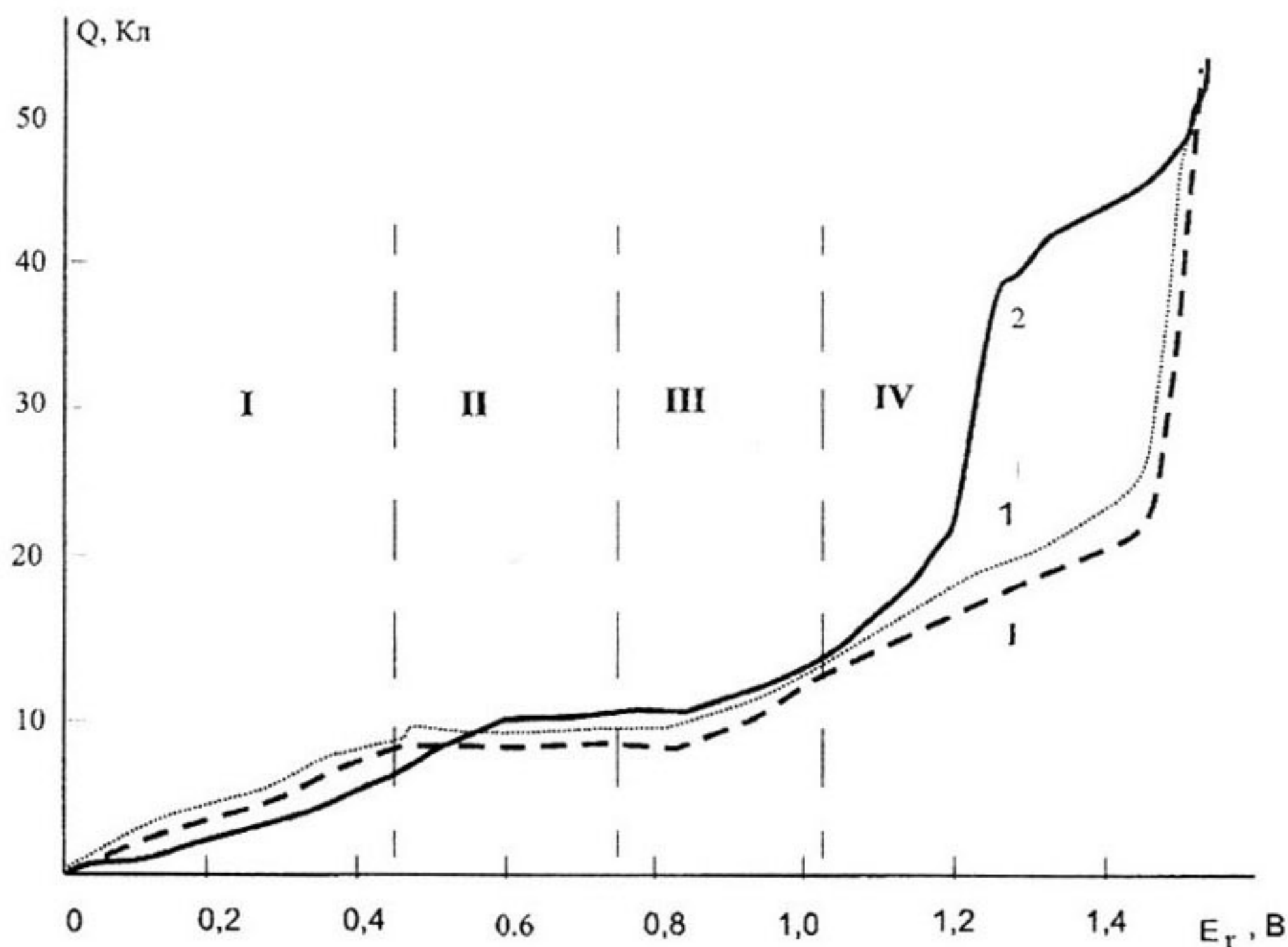


Рис. 2. Кривые заряжения Pt/Pt - электрода в 0,1М NaOH(1) и 0,1М NaOH + 0,03М Gly(2), а также найденные интегрированием I, E_r - кривой в растворе фона(1').

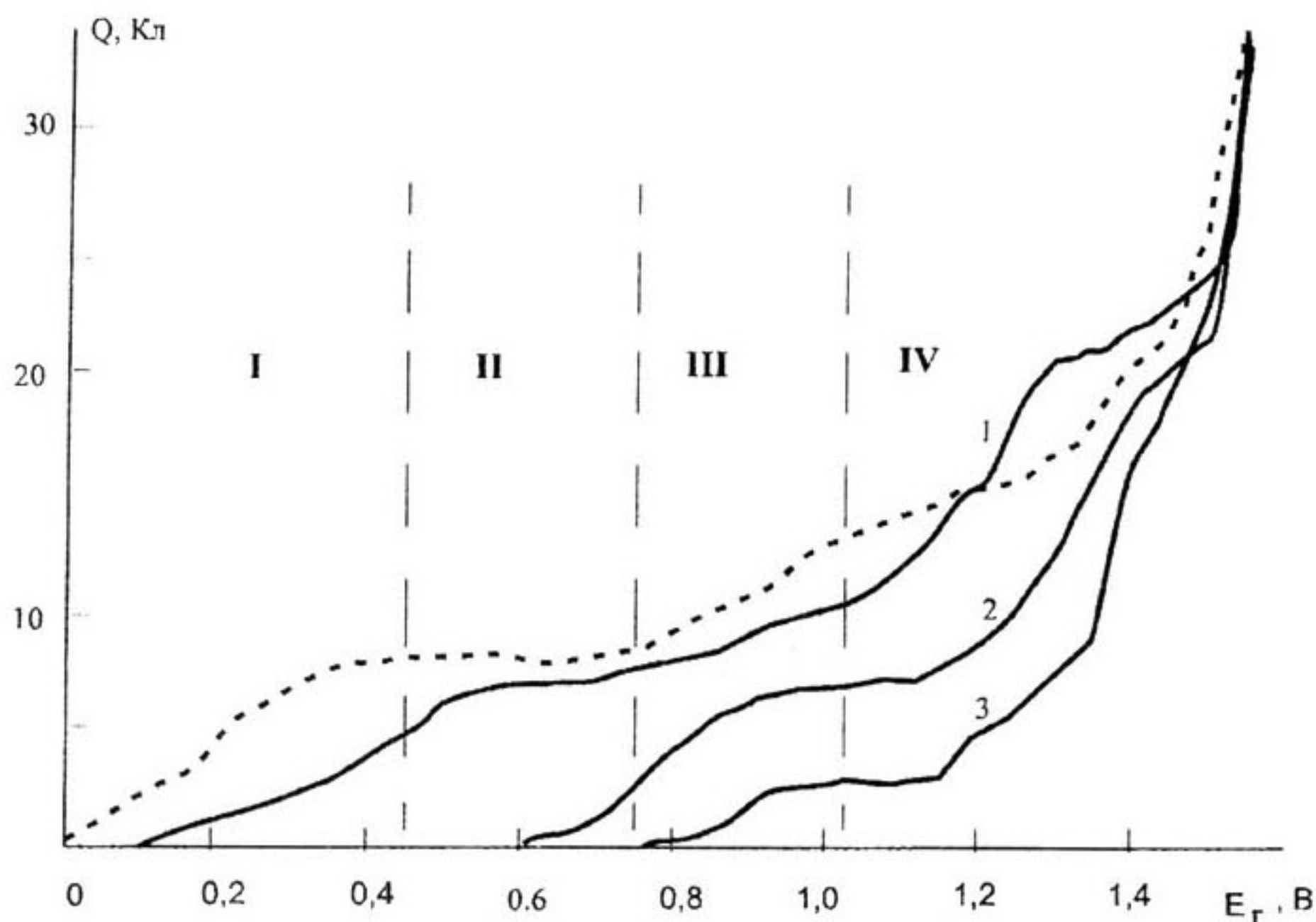


Рис. 3. Кривые заряжения Pt/Pt - электрода в фоновом растворе (пунктир) и после адсорбции из раствора, содержащего 0,2 моль/дм³ глицина при $E_T=0,1(1), 0,8(2)$ и $1,0(3)$.

соответствует участок IV (рис. 2, кр.2). О величине адсорбции качественно можно судить по величине заряда, затраченного на окисление глицина. Однако, чтобы исключить возможное искажение результатов, связанное с подводом органического вещества из объема раствора в ходе процесса окисления, в дальнейшем для оценки степени заполнения поверхности платины глицином и установления кинетических закономерностей адсорбции использовали вариант метода электроокисления в адсорбционном слое [8].

На предварительно анодно, а затем катодно обработанный в растворе фона электрод потенциостатически подавали выбранный потенциал адсорбции, вносили добавку аминокислоты и выдерживали в растворе время, заведомо достаточное для установления адсорбционного равновесия. Затем Pt(Pt)-электрод непосредственно в ячейке без контакта с атмосферой промывали большим количеством фонового электролита, после чего в нем же подвергали гальваностатической анодной поляризации током $I = 20$ мА, фиксируя изменение потенциала во времени.

На рис. 3 приведены типичные кривые заряжения Pt(Pt)-электрода в растворе фона и после образования на электродной поверх-

ности слоя адсорбированного глицина. Наличие хорошо выраженной области окисления аминокислотной кислоты после отмывки электрода означает, что адсорбция глицина на поверхности платины необратима. Начиная с потенциала $\sim 1,5$ В кривые совпадают, что свидетельствует об окислении органического вещества до продуктов, практически не адсорбирующихся на электроде.

О величине степени заполнения Q судили по изменению количества электричества, затраченного на образование монослоя адсорбированного водорода или кислорода. Расчет вели по формуле:

$$\Theta_{Gly} = \frac{Q_{\phi} - Q_{Gly}}{Q_{\phi}}, \quad (2)$$

где Q_{ϕ} – заряд, затраченный на создание атомарного монослоя водорода или кислорода на электроде в растворе фона, Q_{Gly} – аналогичный заряд, но после выдержки электрода при заданном потенциале адсорбции в растворе с добавкой глицина и последующей отмывки.

Определенная указанным выше способом стационарная степень заполнения поверхности Pt(Pt)-электрода глицином ми-

АДСОРБЦИЯ И ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ МОНОАМИНОУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ НА ПЛАТИНИРОВАННОЙ ПЛАТИНЕ

нимальна Θ_{Gly}^{st} в области потенциалов адсорбции водорода и окисления органического вещества и достигает максимума в области потенциалов заряжения двойного слоя, то есть имеет «куполообразную» форму (рис. 4). Подобный вид Θ_{Gly}^{st}, E_r -зависимости характерен для адсорбции многих органических веществ [9].

Для исследования кинетики адсорбции глицина аналогичным образом были получены кривые заряжения при потенциале, соответствующем максимуму на Θ, E_r -зависимости, но при различном времени выдержки электрода в растворе глицина до его отмычки. Найденные из кривых заряжения кинетические изотермы, перестроенные в полулогарифмических координатах, представлены на рис. 5. Видно, что с ростом концентрации глицина c_{Gly} уменьшается время достижения стационарного заполнения поверхности электрода, тогда как само значение Θ_{Gly}^{st} увеличивается. В области средних заполнений на $\Theta, \ln t$ -зависимости удается выделить достаточно протяженные линейные участки, наклон которых практически не зависит от объемной концентрации глицина. Линейна в полулогарифмических координатах и квазистационарная изотерма адсорбции (рис. 6). Полученные данные формально удовлетворя-

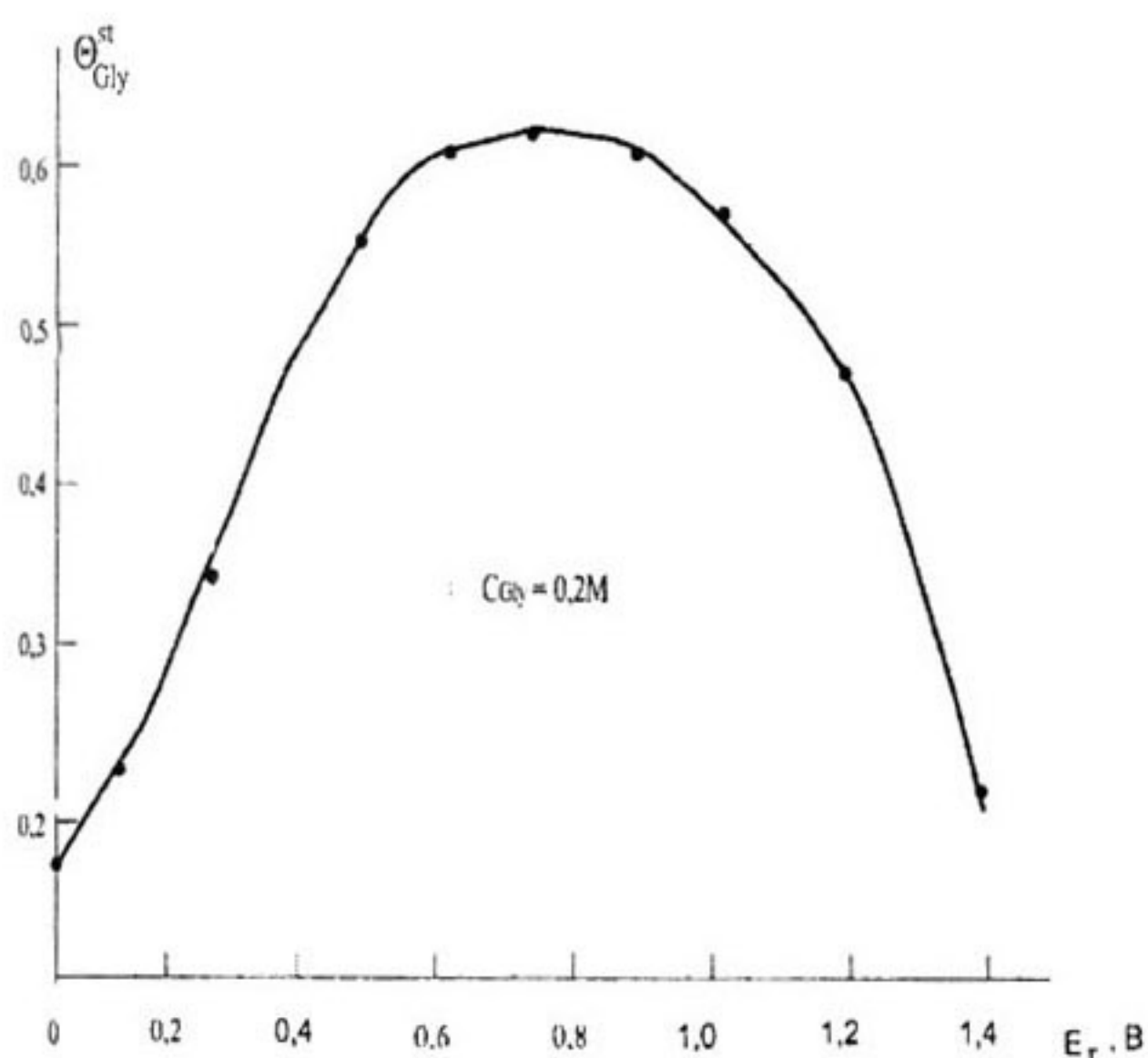
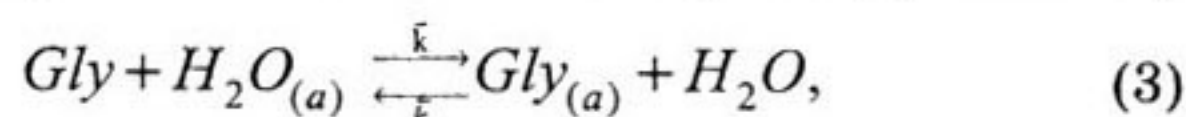


Рис. 4. Влияние потенциала адсорбции на стационарную степень заполнения поверхности Pt/Pt-электрода глицином.

ют уравнениям Рогинского-Зельдовича и Темкина, соответственно описывающим $\Theta, \ln t$ - и $\Theta^{st}, \ln c$ -зависимости для адсорбции на равномерно-неоднородной поверхности².

Следует иметь в виду, что согласно [11] адсорбция любого компонента водного раствора носит обменный характер, а потому



где \bar{k} и \bar{k} константы скоростей адсорбции и десорбции, (a) – активный центр поверхности. В этом случае при достижении квазиравновесного состояния в области предельных заполнений [12]:

$$\Theta_{Gly}^{st} = \frac{1}{f} \ln K^{(0)} + \frac{1}{f} \ln \left(\frac{X_{Gly}}{1 - X_{Gly}} \right), \quad (4)$$

а кинетика адсорбции (при условии $\bar{k} \gg \bar{k}$) подчиняется уравнению:

$$\Theta_{Gly}(t) = \frac{1}{\alpha \bar{f}} \ln \left(\alpha \bar{f} \cdot \bar{k}^{(0)} \frac{x_{Gly}}{1 - x_{Gly}} \right) + \frac{1}{\alpha \bar{f}} \ln t. \quad (5)$$

Здесь $\bar{f} = f_{Gly} - f_{H_2O}$; α – коэффициент симметрии потенциального барьера адсорбции; $K^{(0)} = \bar{k}^{(0)} / \bar{k}^{(0)}$ – константа обменного адсорбционного равновесия на участках с максимальной стандартной энергией адсорбции, т.е. при $\Theta = 0$, а факторы неоднородности поверхности применительно к адсорбции глицина и воды задаются соотношениями:

$$f_{Gly} = \frac{1}{RT} \frac{\partial \Delta G^0}{\partial \Theta_{Gly}} \Big|_{\Theta_{H_2O}}; \quad (5a)$$

$$f_{H_2O} = \frac{1}{RT} \frac{\partial \Delta G^0}{\partial \Theta_{H_2O}} \Big|_{\Theta_{Gly}}. \quad (5b)$$

Вычитая из (5a) выражение (5b), можно показать, что $RT \cdot \bar{f} = d\Delta G^0 / d\Theta_{Gly}$. Отсюда при условии постоянства \bar{f} следует выражение для стандартной свободной энергии процесса обменной адсорбции:

$$\Delta G^0(\Theta_{Gly}) = \Delta G^0(\Theta_{Gly} = 0) + RT \bar{f} \Theta_{Gly}, \quad (6)$$

причем $\Delta G^0(\Theta_{Gly} = 0) = -RT \ln K^{(0)}$.

Из наклонов кинетических (рис. 5) и квазистационарных изотерм (рис. 6) най-

² Аналогичные закономерности адсорбции на Pt-электроде ранее были установлены для многих органических соединений [10].

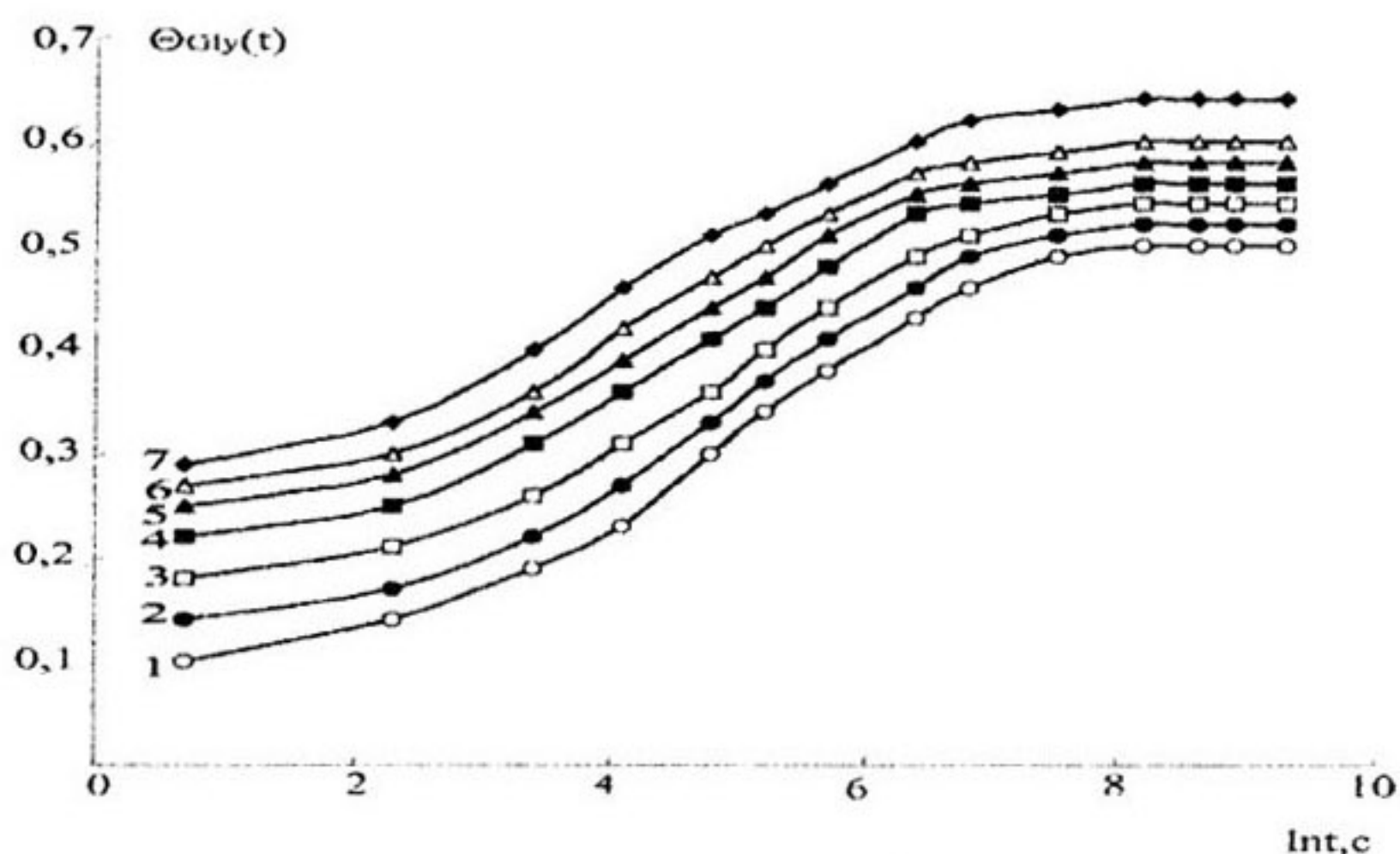


Рис. 5. Кинетические изотермы адсорбции при концентрации глицина: 0,002(1); 0,005(2); 0,007(3); 0,02(4); 0,05(5); 0,07(6) и 0,2М(7).

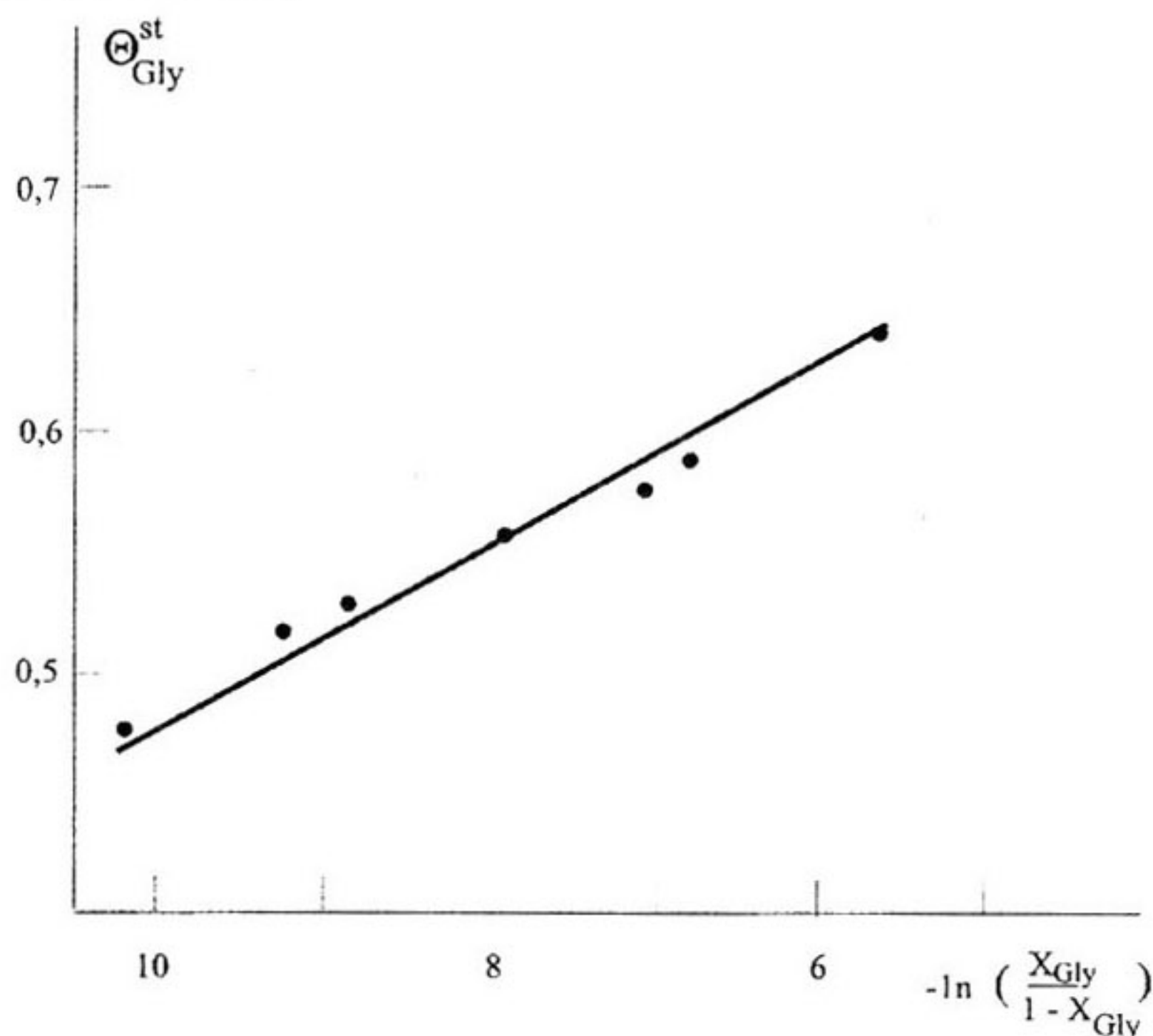


Рис. 6. Стационарная изотерма адсорбции глицина на платине из 0,1М NaOH.

дены значения \bar{f} , оказавшиеся достаточно близкими: 28 и 30 соответственно. Отметим, что согласно литературным данным [13-15], величина \bar{f} , найденная при изучении адсорбции аминокислот на золотом электроде, в зависимости от pH раствора, может быть весьма разной, в том числе и очень значительной.

По отрезку, отсекаемому на оси ординат Θ_{Gly}^{st} , $\ln(X_{Gly}/(1-X_{Gly}))$ - зависимости

(рис. 6) рассчитаны величины стандартной константы равновесия $K^{(0)}$ и стандартного изменения свободной энергии Гиббса процесса обменной адсорбции при $\Theta_{Gly} = 0$, равные $6,8 \cdot 10^{10}$ и $-59,4$ кДж/моль соответственно. Полученные результаты свидетельствуют о достаточно заметном хемосорбционном взаимодействии между молекулами глицина и поверхностью Pt(Pt)-электрода. Однако с ростом степени запол-

АДСОРБЦИЯ И ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ МОНОАМИНОУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ НА ПЛАТИНИРОВАННОЙ ПЛАТИНЕ

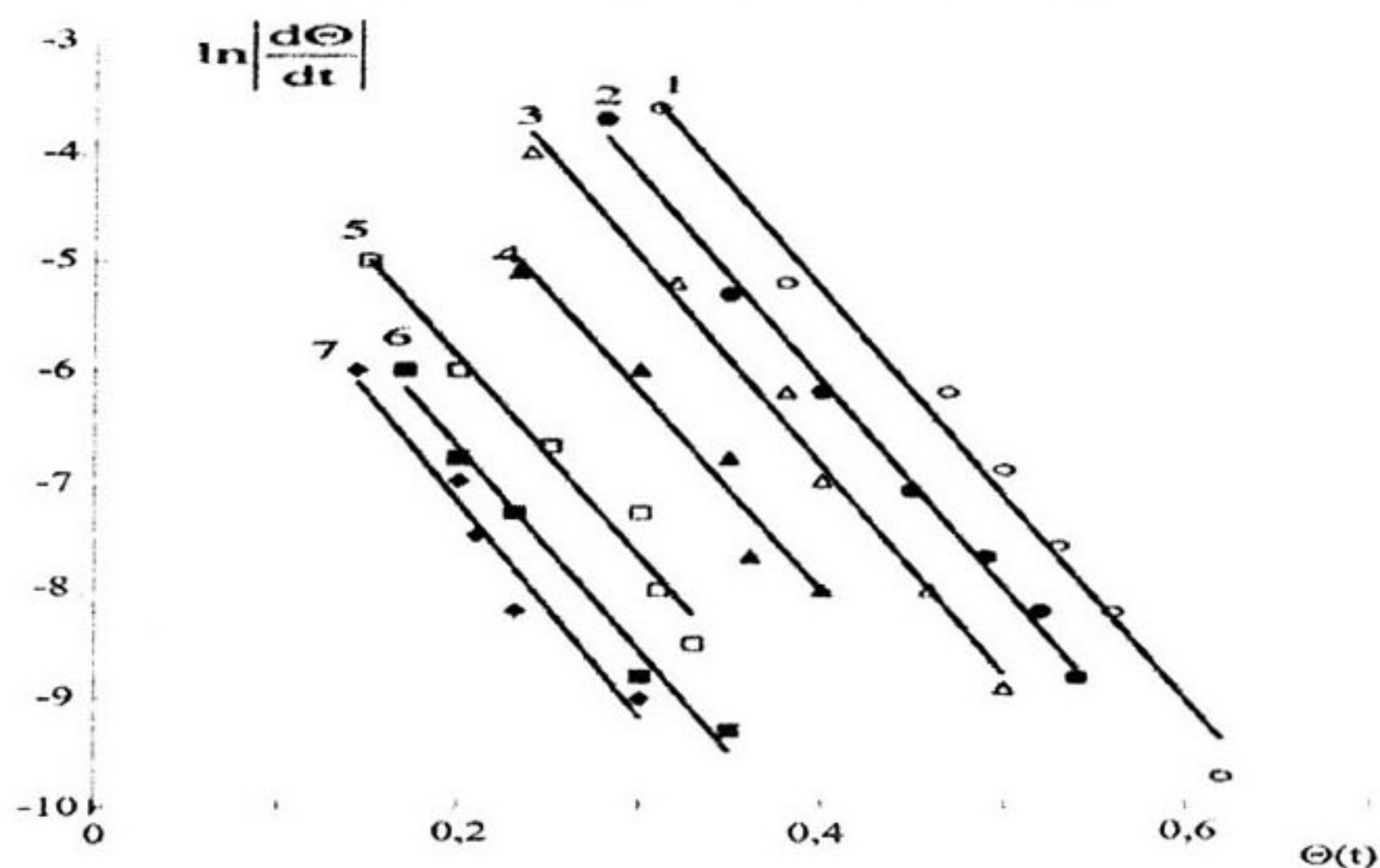


Рис. 7. Изменение скорости заполнения поверхности Pt/Pt глицином с величиной заполнения. Концентрация глицина в растворе: 0,002(1); 0,005(2); 0,007(3); 0,02(4); 0,05(5); 0,07(6); 0,2М(7).

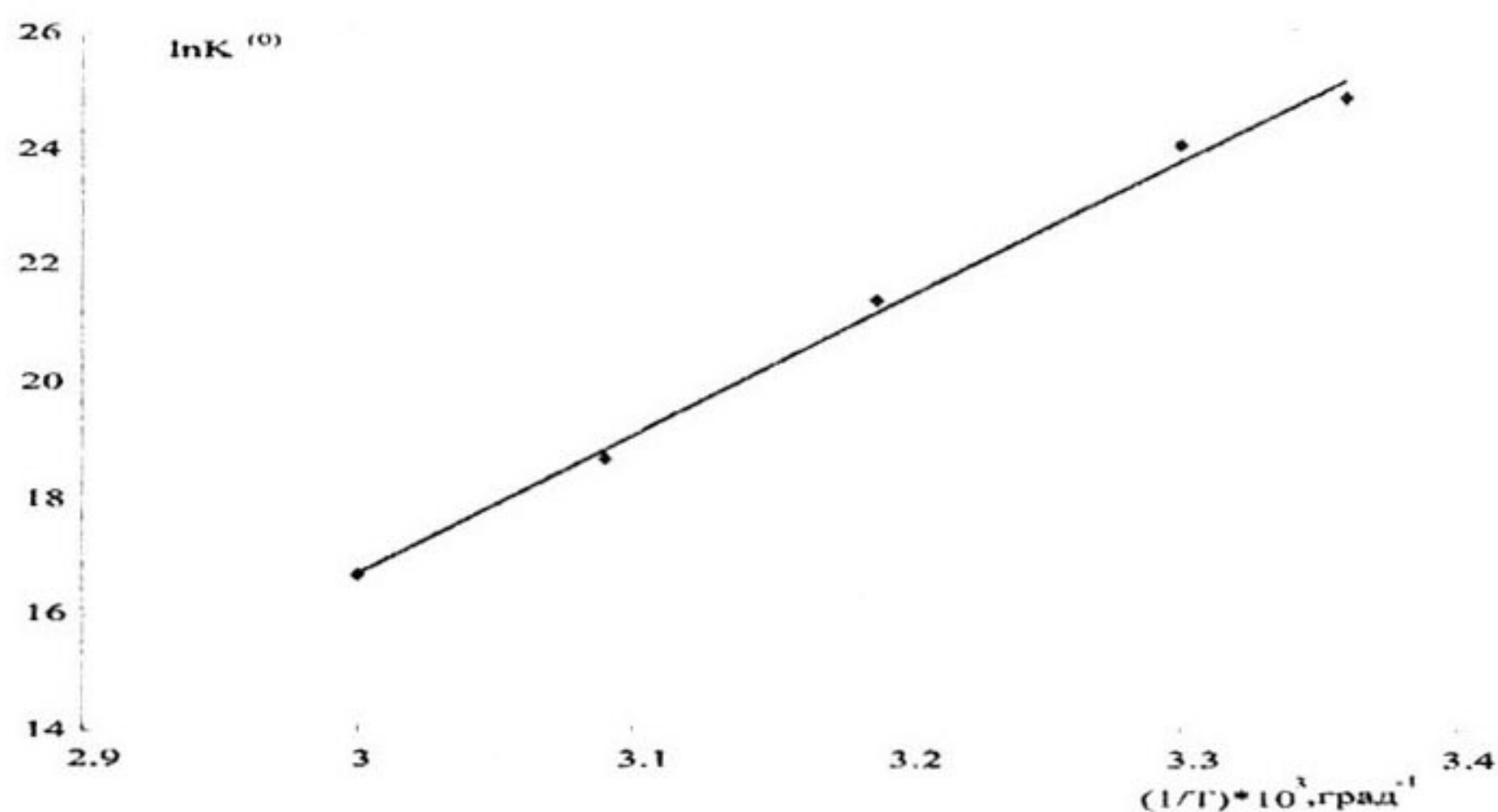


Рис. 8. Влияние температуры на константу обменного равновесия при адсорбции глицина на Pt/Pt.

нения значения $\Delta G^\circ(\Theta_{Gly})$, найденные по (6), снижаются, а при $\Theta_{Gly} > 0,8$ величина ΔG° вообще меняет знак, становясь положительной. Последнее просто означает, что при высокой поверхностной концентрации глицина адсорбционное равновесие (3) уже смещено влево, при этом стандартные свободные энергии Гиббса адсорбции глицина $\Delta G_{Gly}^\circ(\Theta_{Gly})$ и воды $\Delta G_{H_2O}^\circ(\Theta_{Gly})$ естественно остаются отрицательными. Действительно, при низких заполнениях поверхности платины анионом аминокислотной

кислоты $|\Delta G_{Gly}^\circ(\Theta_{Gly})| > |\Delta G_{H_2O}^\circ(\Theta_{Gly})|$, из-за чего $\Delta G^\circ(\Theta_{Gly}) = [\Delta G_{Gly}^\circ(\Theta_{Gly}) - \Delta G_{H_2O}^\circ(\Theta_{Gly})] < 0$. По мере увеличения степени заполнения поверхности глицином величина $\Delta G_{Gly}^\circ(\Theta_{Gly})$ снижается, тогда как значение $\Delta G_{H_2O}^\circ(\Theta_{Gly})$, напротив, растет, ибо на поверхности Pt остаются наиболее прочно связанные с ней молекулы воды. Перемена знака $\Delta G_{H_2O}^\circ(\Theta_{Gly})$ означает, что теперь уже $|\Delta G_{Gly}^\circ(\Theta_{Gly})| < |\Delta G_{H_2O}^\circ(\Theta_{Gly})|$.

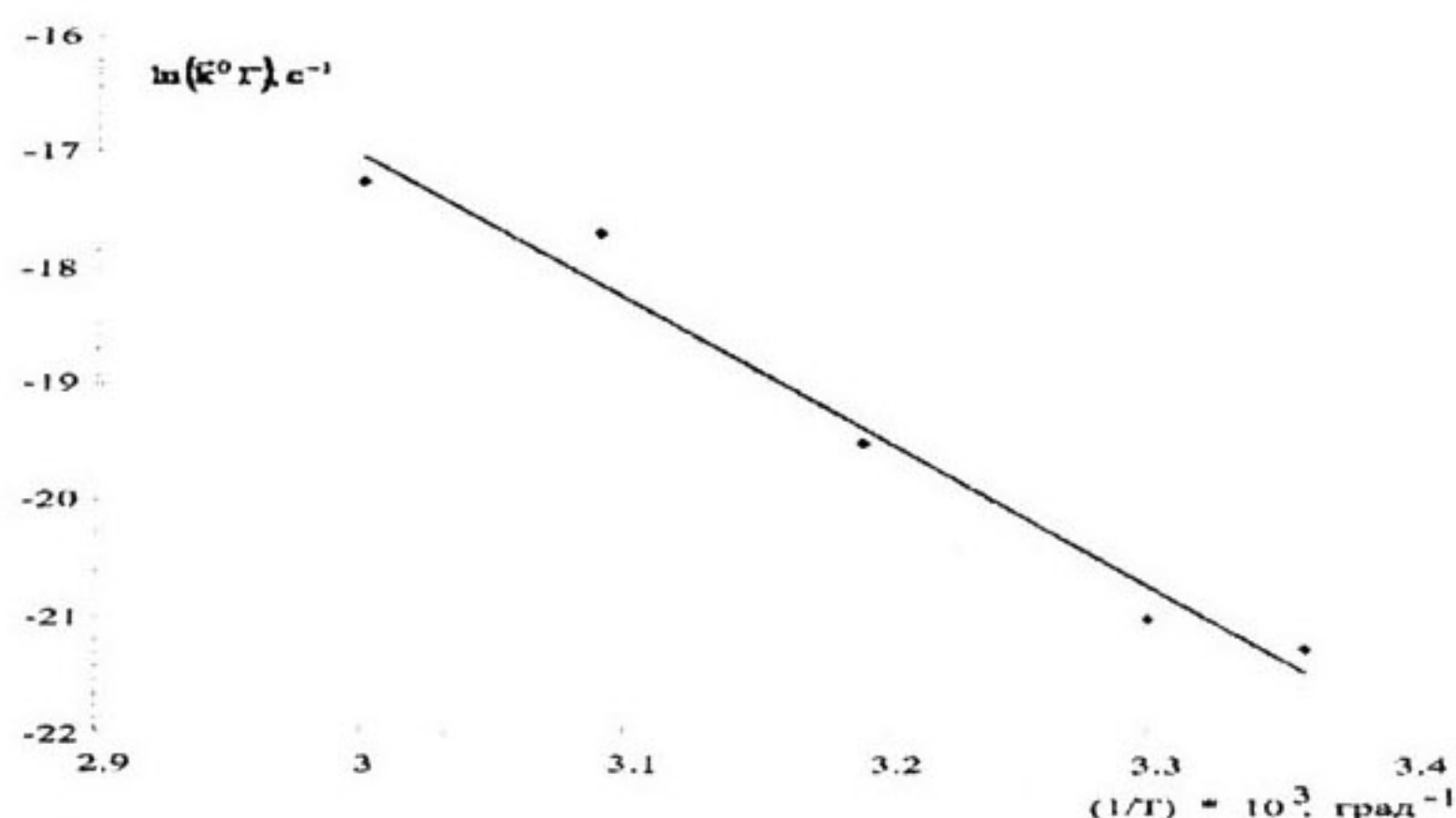


Рис. 9. Зависимость параметра скорости адсорбции глицина от температуры.

Показательно, что с ростом степени заполнения уменьшается и скорость изменения степени заполнения поверхности электрода глицином, связанная с Θ_{Gly} соотношением [12]:

$$\frac{d\Theta}{dt} = \bar{k}_{\text{eff}} \left(\frac{X_{\text{Gly}}}{1 - X_{\text{Gly}}} \right) \exp(-\alpha \bar{f} \Theta_{\text{Gly}}), \quad (7)$$

где $\bar{k}_{\text{eff}} = \bar{k}^{(0)} \Gamma K^{(0)}$ - формальный параметр, а Γ - плотность активных центров адсорбции. Зависимости $\ln(d\Theta/dt) \sim \Theta$ оказались линейными, причем с одинаковым наклоном во всем интервале концентраций глицина (рис.7), что дает возможность оценить величину $\bar{k}_{\text{eff}} = 39,4 \text{ c}^{-1}$ и рассчитать произведение $\bar{k}^{(0)} \Gamma$, равное $5,8 \cdot 10^{-10} \text{ c}^{-1}$.

Влияние температуры на процесс адсорбции глицина

Кинетические изотермы адсорбции, полученные в интервале температур³ 298 ÷ 333 К

и постоянной концентрации глицина, равной 0,02 моль/дм³ имеют вид, схожий с зависимостями, представленными на рис. 5. При этом рост температуры приводит к уменьшению степени заполнения поверхности адсорбатом, снижению скорости адсорбции, а значит и более позднему достижению стационарного состояния. Характерно, что изменение температуры практически не сказывается на величине наклона линейных участков адсорбционных кривых, т.е. на параметре \bar{f} энергетической неоднородности поверхности, равном 30. Используя (4) для каждого значения температуры, рассчитаны величины $K^{(0)}$, а затем и $\Delta G(\Theta_{\text{Gly}} = 0)$. Оба параметра с ростом температуры снижаются (табл.1.), отражая смещение влево адсорбционного равновесия глицин ↔ вода.

³⁾ В данном температурном интервале анионная форма глицина химически устойчива.

Таблица 1

Некоторые параметры процесса обменной адсорбции глицина на платинированной платине

T, K	298	303	313	323	333
$K^{(0)}$	$6.8 \cdot 10^{10}$	$2.1 \cdot 10^{10}$	$1.9 \cdot 10^9$	$1.3 \cdot 10^8$	$1.8 \cdot 10^7$
$\Delta G^0(\Theta=0),$ кДж/моль	-59.4	-59.8	-57.9	-51.7	-45.0
$\Delta S^0(\Theta=0),$ Дж/К	-441	-433	-425	-431	-438
$\bar{k}_{\text{eff}}, \text{ c}^{-1}$	39.4	14.7	5.9	2.5	0.6
$\bar{k}^{(0)} \Gamma, \text{ c}^{-1}$	$5.8 \cdot 10^{-10}$	$7.0 \cdot 10^{-10}$	$3.1 \cdot 10^{-9}$	$1.9 \cdot 10^{-8}$	$3.2 \cdot 10^{-8}$

АДСОРБЦИЯ И ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ МОНОАМИНОУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ НА ПЛАТИНИРОВАННОЙ ПЛАТИНЕ

По зависимости $\ln K^{(0)} - (1/T)$ (рис. 8) рассчитан стандартный тепловой эффект процесса обменной адсорбции $\Delta H^\circ (\Theta=0) = -191 \text{ кДж/моль}$. На значение стандартной энтропии данного процесса $\Delta S^\circ (\Theta=0)$ температура практически не влияет.

Увеличение температуры приводит к снижению величины формального параметра скорости адсорбции \bar{k}_{eff} и росту $\bar{k}^{(0)}\Gamma$ (табл.1). По наклону графика (рис.9) вычислена эффективная энергия активации процесса адсорбции при нулевом заполнении поверхности $E_* (\Theta_{\text{Gly}}=0)$, равная 90 кДж/моль . Судя по величине энергии активации, процесс адсорбции глицина на Pt/Pt – электроде в щелочной среде не является диффузионно лимитируемым.

Исследование поддержано РФФИ, грант №01-0333190

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В.А. Богдановская. // Электрохимия. 1993. Т. 29. № 4. С. 441-447.
2. М.Р. Тарасевич, В.Ю. Сафронов, В.А. Богдановская, А.С. Черняк // Электрохимия. 1983. Т. 19. № 2. С. 421-424.
3. Ю.Н. Баканина, Е.А. Жукова, И.Ф. Абдулин, Е.Н. Турова, Г.К. Будников // Журнал. общ. химии. 2000. Т. 70. С. 897 – 901.
4. Kimura S. New Trends in Membrane Separation Processes. Elsevier Science Ltd. 1990. P. 72 – 82.
5. K. Ogura, M. Kabayashi, M. Nakayama. Y. Miho // J. Electroanal. Chem. 1998. V. 449. P. 101 – 109.
6. Справочник биохимика. – Киев.:Наукова думка. 1971. 108 с.
7. Е.Р. Рошаль, Н.Г. Демина, А.Ф. Шолин, Н.Ф. Румянцев // Химико-фарм. журнал. 1988. № 6. С. 42-44.
8. Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, В.В. Батраков. Адсорбция органических соединений на электродах. М.: Наука. 1968. 161с.
9. Электродные процессы в растворах органических соединений. Под. ред. Дамаскина Б.Б. М.: Изд – во МГУ. 1985. 112 с.
10. Петрий О.А., Пшеничников А.Г. Проблемы электрокатализа. М.: Наука. 1980. 41с.
11. J. Sobkowski, M. Jurkiewicz – Herbich In book: Modern Aspects of Electrochemistry // Ed. by J. O' M. Bockris, R.E. White and B.E. Conway. – Plenum Press.: N. – Y., London. 1997. V. 31. P. 1-69.
12. А.В.Введенский, Е.В.Бобринская // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 11. С. 1305-1312.
13. М.Р. Тарасевич, А.Ю. Сафронов, В.А. Богдановская, А.С. Черняк // Электрохимия. 1983. Т. 19. № 2. С. 167-173.
14. Р.В. Худяков, С.В. Солошко, А.Ю. Сафронов // Электрохимия. 1997. Т. 33. № 10. С. 1165 – 1171.
15. А.Ю. Сафронов, А.В. Кашевский, Н.В. Серышева, А.С. Черняк // Электрохимия. 1993. Т. 29. № 4. С. 858 – 863.