

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ АНИОНА ГЛИЦИНА НА ЗОЛОТЕ

© 2014 Т. Г. Кращенко, А. В. Введенский, Е. В. Бобринская, Н. Е. Кулешова

*Воронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: alvved@chem.vsu.ru*

Поступила в редакцию 11.12.2013 г.

Аннотация. Методами линейной циклической вольтамперометрии, кривых заряжения, а также модулированной по потенциалу отражательной ИК спектроскопии с Фурье преобразованием установлены кинетические закономерности процесса электрохимического окисления аниона глицина на поликристаллическом Au-электроде в фоновом щелочном растворе. Электроокисление осуществляется из адсорбированного состояния на поверхности, частично занятой адсорбированными или фазовыми соединениями золота с кислородом. В каждой из областей потенциалов, отвечающих двум основным пикам на анодной ветви циклической вольтамперограммы, окисление аниона глицина лимитируется одноэлектронной стадией, при этом его основными продуктами являются формиат-, цианид- и цианат-ионы, а также CO_2 .

Ключевые слова: глицин, поликристаллическое золото, электроокисление, кинетические закономерности, адсорбция.

ВВЕДЕНИЕ

Данные об электрохимическом поведении биологически активных веществ, в частности белков, необходимы при разработке электрохимических сенсорных устройств, а также используются при создании биологически совместимых материалов медицинского назначения.

Поскольку белок представляет собой полипептидную цепь, построенную из аминокислот (АК), то для выяснения природы групп, участвующих в хемосорбционном взаимодействии с поверхностью металла и редокс-превращениях, исследование начинают с отдельных фрагментов белковой глобулы. При этом наряду с электропревращением аминокислоты может происходить и процесс анодного растворения металла, в частности, золота. Исследования взаимодействия золота с аминокислотой в разных средах, в том числе, щелочных, позволяют не только получить новые сведения в области химии золота, но и важны в связи с развитием микробиологических методов переработки золотосодержащих руд [1].

Собственно анодное поведение золота в щелочных средах достаточно изучено. В [2—7] подтверждается факт адсорбции OH^- -ионов, а по данным [8] адсорбция сопровождается образованием радикала

OH^\cdot на металлической поверхности. В [6] показано, что процесс идёт с частичным переносом заряда: $\text{Au} + \text{OH}^- \rightarrow \text{AuOH}^{-(1-\gamma)} + \gamma e$, причем помимо адсорбции гидроксила может протекать и электроокисление золота с образованием AuO , Au_2O_3 или $\text{Au}(\text{OH})_3$.

Адсорбция и электроокисление простейшей аминокислоты (глицина) на золотом электроде рассмотрены в [1, 9—15], однако результаты исследований достаточно противоречивы. Так, в [1, 9] глицин (Gly) признан электрохимически устойчивым и практически не адсорбирующимся на поверхности Au-электрода, хотя данные [10—15] свидетельствуют о его заметной поверхностной и электрохимической активности. В работах [12, 14—15] на основании результатов ИК отражательной спектроскопии предложен механизм электропревращения аниона глицина, основными продуктами которого являются цианид- и цианат-ионы, а также CO . По мнению авторов [15], адсорбция аниона глицина приводит к его диссоциации с образованием этиламина, аммиака и CO_2 . Предполагается [13], что в процессе электроокисления аминокислоты участвует и само золото, причём количество растворённого металла увеличивается с ростом её концентрации.

Несмотря на значительное число исследований, проведённых в фоновом щелочном электролите и в растворах, содержащих глицин, данные о процессах совместной адсорбции и электроокисления OH^- — ионов (либо радикала OH^\bullet) и Gly^- крайне ограничены. В связи с этим цель работы — установление кинетических закономерностей процесса электрохимического окисления глицина на поликристаллическом Au-электроде в щелочном растворе.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Измерения проведены при комнатной температуре в атмосфере х. ч. аргона методами циклической линейной вольтамперометрии (потенциостат ИРС—Сомраст), кривых заряжения, а также модулированной по потенциалу отражательной ИК спектроскопии с Фурье преобразованием (FTIR спектрометр «Vertex 70»). Для оценки количества растворенного в анодном процессе золота привлекалась атомно-абсорбционная спектроскопия (анализатор МГА 915); его разрешающая способность по золоту — 0.25 мкг/дм^3 , а абсолютный предел обнаружения — 10 пг.

Потенциодинамические i , E -кривые снимали в стандартной трёхэлектродной ячейке с неразделенными катодным и анодным пространствами. Рабочий электрод — пластина золота (Au 999.9), армированная в эпоксидную смолу. Насыщенный хлоридсеребряный электрод сравнения сообщался с ячейкой через капилляр Луггина; вспомогательный электрод — Pt (Pt)-сетка. Все потенциалы приведены относительно ст. в. э.

При получении *in situ* ИК спектров отражения использовалась тонкослойная спектроскопическая ячейка с оптическим окном из CaF_2 ; угол падения луча — 70° .

Перед вольтамперометрическими измерениями рабочий электрод подвергали анодно-катодной активации в 0.1 M NaOH путём 100-кратного циклирования потенциала в интервале $-1.3 \div 1.4 \text{ В}$ со скоростью сканирования 0.5 В/с . Результаты линейной вольтамперометрии (ЛВА) корректировали на токи выделения водорода, заряжения двойного электрического слоя (определив предварительно емкость двойного слоя методом измерения импеданса), а также предельный ток восстановления кислорода согласно [16].

Растворы глицина готовили по навеске кристаллической аминокислоты в фоновом растворе гидроксида натрия (х. ч.) на бидистиллированной воде.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На циклических вольтамперограммах, полученных на гладком поликристаллическом Au — электроде, как в растворе фона, так и с добавкой глицина, отсутствует характерная для платины водородная область (рис. 1). В фоновом электролите регистрируются четыре анодных максимума ($A_{\phi 1} — A_{\phi 4}$), тогда как в растворе с добавкой 0.03 M глицина только три ($A2 — A4$); максимум $A1$, как будет показано ниже, выявляется лишь при высоком содержании Gly^- . Наличие нескольких максимумов на вольтамперограмме, снятой в фоновом щелочном растворе, говорит о протекании в системе $\text{Au|OH}^-, \text{H}_2\text{O}$ различных, в разных диапазонах потенциалов, процессов, продукты которых могут иметь как адсорбционную, так и фазовую природу. В частности, как показано ранее в [17], в растворе фона максимумам $A_{\phi 1}$, $A_{\phi 2}$ и $A_{\phi 3}$, предположительно, отвечает последовательное образование адсорбированных частиц типа $\text{Au-OH}_{\text{ads}}$, $\text{Au-}\dot{\text{O}}\text{H}_{\text{ads}}$ и $\text{Au-}\ddot{\text{O}}_{\text{ads}}$. В области потенциалов максимума $A_{\phi 4}$ на поверхности золота, скорее всего, формируется его фазовый оксид или гидроксид. Практически точное совпадение потенциалов максимумов $A_{\phi 4}$ и $A4$ косвенно свидетельствует о том, что природа соответствующего электродного процесса не изменяется. В то же время максимумы $A1$, $A2$ и $A3$ характеризуют, скорее всего, разные стадии процесса окисления именно аниона глицина.

Кулонометрически установлено, что электроокисление глицина на золоте начинается при $E > -0.2 \text{ В}$ (рис. 1), а значит происходит на поверхности, занятой различными адсорбционными формами кислорода. В силу этого заряд, проходящий через ячейку, в первом приближении должен быть представлен как $Q_{\Sigma} = Q_{\text{ads}}^{\text{O}} + Q_{\text{Ox}}^{\text{Gly}} + Q_{\text{Ox}}^{\text{Au}}$, где $Q_{\text{Ox}}^{\text{Gly}}$ и $Q_{\text{Ox}}^{\text{Au}}$ — фарадеевские заряды, отвечающие процессам электроокисления глицина и золота соответственно. Атомно-абсорбционным анализом установлено, что доля заряда $Q_{\text{Ox}}^{\text{Au}}$ не превышает 0.3% , а значит анодные максимумы $A1$, $A2$ и $A3$ на вольтамперограмме, полученные в растворах глицина, действительно, главным образом, связаны с процессом электроокисления Gly^- .

Для установления возможной природы адсорбированных частиц, а также продуктов электроокисления в системе $\text{Au|OH}^-, \text{Gly}^-, \text{H}_2\text{O}$, сняты *in-situ* ИК-спектры отражения при различных потенциалах. Наряду с полосами, характерными для кислородных соединений золота [17], фиксируются

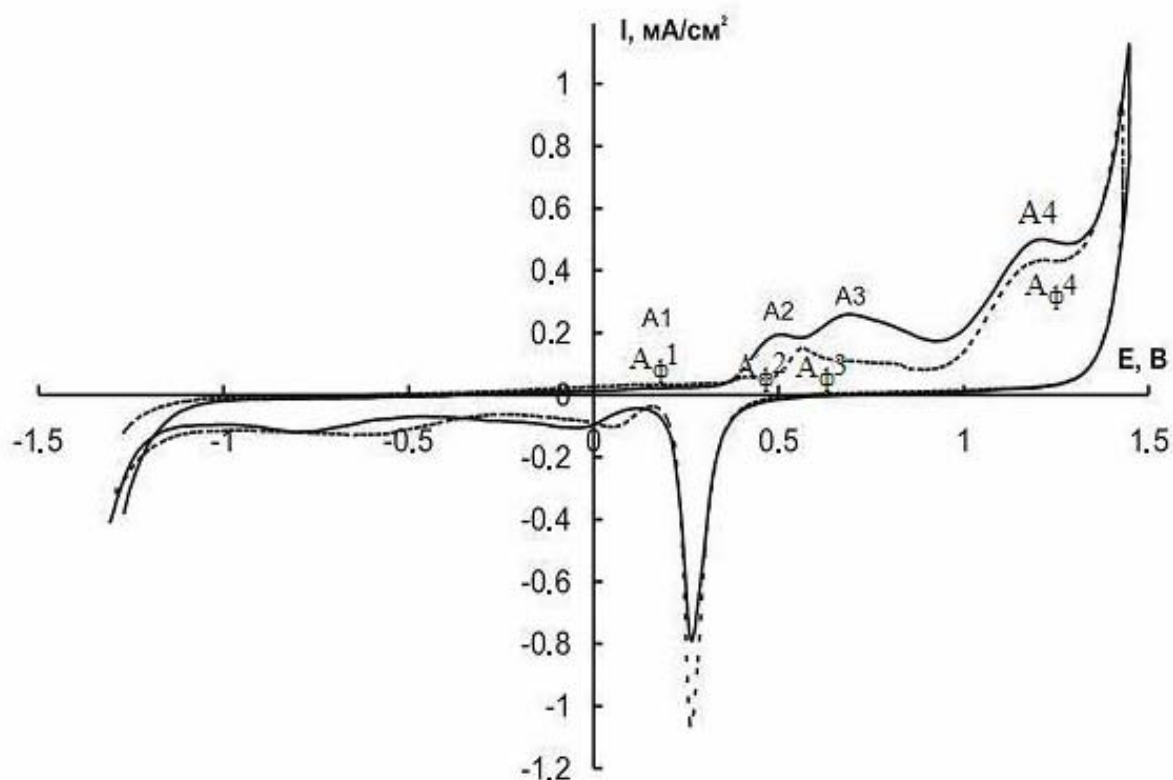


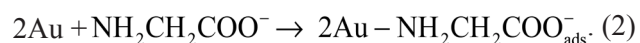
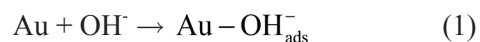
Рис. 1. Циклические вольтамперограммы, полученные на Au-электроре при $\nu = 0.01$ В/с в водном растворе 0.1 М NaOH (пунктир) и с добавкой 0,03 М глицина

также полосы, характеристические для исходной аминокислоты (1520 и 1640см^{-1}), отвечающие деформационным колебаниям $-\text{NH}_2$ и $-\text{COO}^-$ [18—21]; их интенсивность уменьшается с ростом потенциала (рис. 2а). Начиная с потенциала -0.2 В, в спектрах возникают новые линии, связанные с образующимися в ходе электроокисления формат-ионами (1690см^{-1}), адсорбированными $-\text{CN}^-$ (биполярная полоса $2109\text{—}2123\text{см}^{-1}$) и CO_2 (биполярная полоса $2340\text{—}2360\text{см}^{-1}$) [18—21]. Отметим, что зависимость относительной интенсивности этих полос от потенциала имеет выраженный экстремальный характер (рис. 2б). Последнее, на наш взгляд, связано с доокислением данных частиц в области более высоких анодных потенциалов с образованием $-\text{OCN}^-$ (2168см^{-1}) и CO_2 , а также $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ (2146см^{-1}), о чем свидетельствует появление в спектрах соответствующих полос (рис. 2в).

На основе полученных экспериментальных результатов и данных литературы можно предположить вероятную схему электропревращения аниона глицина на Au-электроре в щелочной среде.

Вплоть до $E < -0.2$ В происходит соадсорбция гидроксид-ионов и анионов глицина, причем, со-

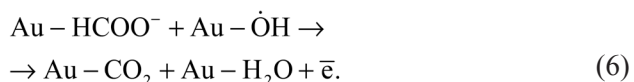
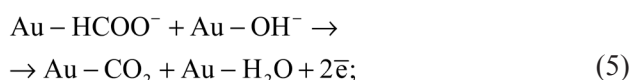
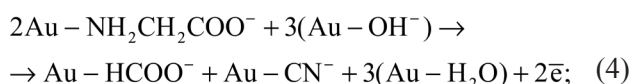
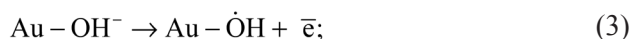
гласно [12, 13], анион аминокислоты, предположительно, занимает два адсорбционных места:



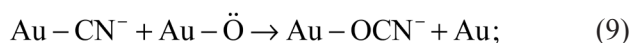
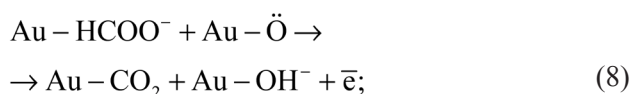
Возможность частичного переноса заряда с анионов на металл при записи (1) и (2) не учтена. Полагали, что дальнейшие процессы электропревращения аниона глицина, главным образом, осуществляются из адсорбированного состояния, т. е. протекают по механизму Ленгмюра-Хиншельвуда, хотя не исключено участие в реакции частиц непосредственно из приэлектродного слоя раствора, по т. н. ударному механизму Ридила¹ [24]. С учетом вышесказанного в области $E -0.2 \div 0.5$ В, отвечающей пикам A1 и A2, возможны следующие процессы с участием хемосорбированных частиц²:

¹ Вопрос о пространственной локализации реагентов чрезвычайно сложен и требует специального изучения с привлечением прецизионных спектроскопических, оптических и фотоэмиссионных методов исследований [16, 25, 26].

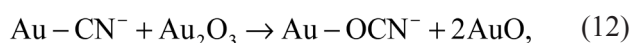
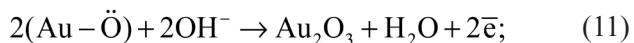
² Далее, для облегчения записи, индекс (ads) в обозначениях типа $\text{Au}-\text{R}_{\text{ads}}$ будет снят.



По мере дальнейшего увеличения E вплоть до 0.7 В и более (область А3) наряду с реакциями (3) — (6) возможны следующие:



Когда же потенциал превышает 1.0 В, на поверхности золота уже начинает формироваться фазовый оксид (гидроксид) Au (III), который способен участвовать в химическом доокислении адсорбированных цианид-ионов:



восстанавливаясь до AuO.

Заметим, что большая часть продуктов, а возможно и некоторые интермедиаты, со временем десорбируются с поверхности электрода, переходя в раствор. Однако эти процессы, по всей видимости, достаточно быстрые, протекают квазиравновесно и не влияют на брутто-кинетику реакции окисления Gly⁻ в целом, а потому не отражены в общей схеме реакции.

Таким образом, максимумам А1-А4 на вольтамперограмме (рис. 1) отвечает сложная последовательность взаимосвязанных процессов, протекающих через стадии адсорбции и электроокисления анионов OH⁻, глицина и образующихся интермедиатов. По этой причине в рамках феноменологии метода ЛВА сколь-либо детальное кинетическое описание совокупности процессов (1) — (12), нацеленное на установление природы стадии, контролирующей скорость брутто-процесса в том или ином интервале потенциалов, в данной работе не проводилось; это задача отдельного исследования. Тем не менее, резонно допустить, что в области

потенциалов каждого из пиков на вольтамперограмме окисления Gly⁻, такая элементарная лимитирующая стадия существует. В этом случае анализ опытных данных, касающихся влияния скорости сканирования потенциала на положение и ампли-

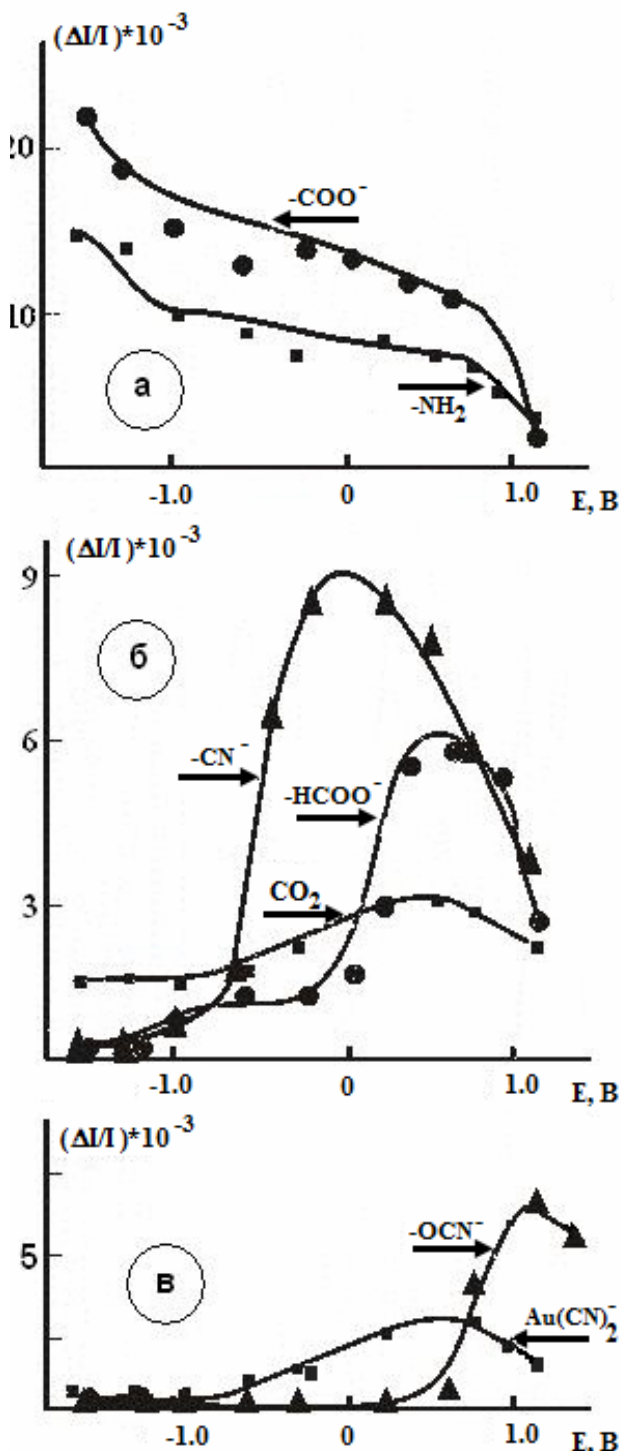


Рис. 2. Изменение относительной интенсивности полос поглощения продуктов электроокисления Gly⁻ на золоте с потенциалом.

Таблица 1. Влияние скорости сканирования на ток и потенциал максимума в условиях постоянства активностей Oх и Red форм и наличия адсорбционных осложнений

Критерий	Red-Oх реакция необратима		Red-Oх реакция обратима	
	анодный	катодный	анодный	катодный
$\frac{d \lg i^m }{d \lg v}$	1	1	1	1
$\frac{dE^m}{d \lg v}$	$\frac{2.3RT}{\beta zF}$	$-\frac{2.3RT}{\alpha zF}$	0	0

туду разных пиков, можно осуществить методом ЛВА, учитывая как адсорбцию, так и соадсорбцию реагентов и продуктов Red, Oх — реакции [22, 23]. Принципиально, что подобный анализ проводится с привлечением т. н. обобщенной изотермы адсорбции, не требующей априори знания типа равновесной изотермы адсорбции Oх или Red.

Установлено, что увеличение скорости сканирования потенциала приводит к тому, что максимумы А1 и А4 становятся плохо разрешенными, а при $v > 1$ В/с вообще не фиксируются. Поэтому дальнейшее обсуждение экспериментальных данных касается только амплитуды и положения достаточно четких анодных пиков А2 и А3 на циклических вольтамперограммах процесса окисления Gly⁻ в щелочной среде.

Полагали, следуя [27], что характер функциональной связи между стандартной свободной энергией Гиббса ΔG^0 процесса адсорбции каждого из реагентов и степенью заполнения ими поверхности электрода Θ может быть представлен как:

$$\Delta G^0(\Theta) = \Delta G^0(0) + RT\psi(\Theta). \quad (13)$$

Здесь $\psi(\Theta)$ — функция, вид которой определяет тип равновесной изотермы. Например, для изо-

термы Ленгмюра $\psi=0$, в случае реализации изотермы Темкина $\psi=f\Theta$, где f –фактор энергетической неоднородности поверхности; для изотермы Фрумкина $\psi=-2b\Theta$ и т. д. Во всех случаях $\psi(0)=0$, а по мере увеличения Θ функция $\psi(\Theta)$ всегда возрастает. Используемый подход не требует допущения о доминирующем адсорбционном накоплении того или иного реагента, а также, как уже упоминалось, свободен от каких-либо предположений по характеру межчастичных взаимодействий.

Ранее в [23] показано, что анализ концентрационных зависимостей параметров пика на вольтамперограмме (при $v=\text{const}$) позволяет выявить различия в адсорбционной способности участников реакции. Степень же обратимости стадии разряда / ионизации может быть установлена по уровню воздействия скорости сканирования потенциала v на потенциал максимума E^m , но не по влиянию v на ток максимума i^m (табл. 1). Увеличение концентрации любого из участников реакции приводит к росту амплитуды максимума на вольтамперограмме, причём независимо от направления сканирования потенциала, степени обратимости электрохимической стадии и модели адсорбционных взаимодействий [23] (табл. 2).

Таблица 2. Влияние активностей Oх и Red форм на параметры максимума

Критерий	Модель адсорбционного взаимодействия			
	$(\psi=0; \frac{d\psi}{d\Theta} = 0)$	$\frac{d\psi_{Ox}}{d\Theta_{Ox}} > \frac{d\psi_{Red}}{d\Theta_{Red}}$	$\frac{d\psi_{Ox}}{d\Theta_{Ox}} = \frac{d\psi_{Red}}{d\Theta_{Red}}$	$\frac{d\psi_{Ox}}{d\Theta_{Ox}} < \frac{d\psi_{Red}}{d\Theta_{Red}}$
$\frac{d \lg i^m}{d \lg a_{Red}} _{a_{Ox}}$	>0	>0	>0	>0
$\frac{dE^m}{d \lg a_{Red}} _{a_{Ox}}$	0	>0	0	<0

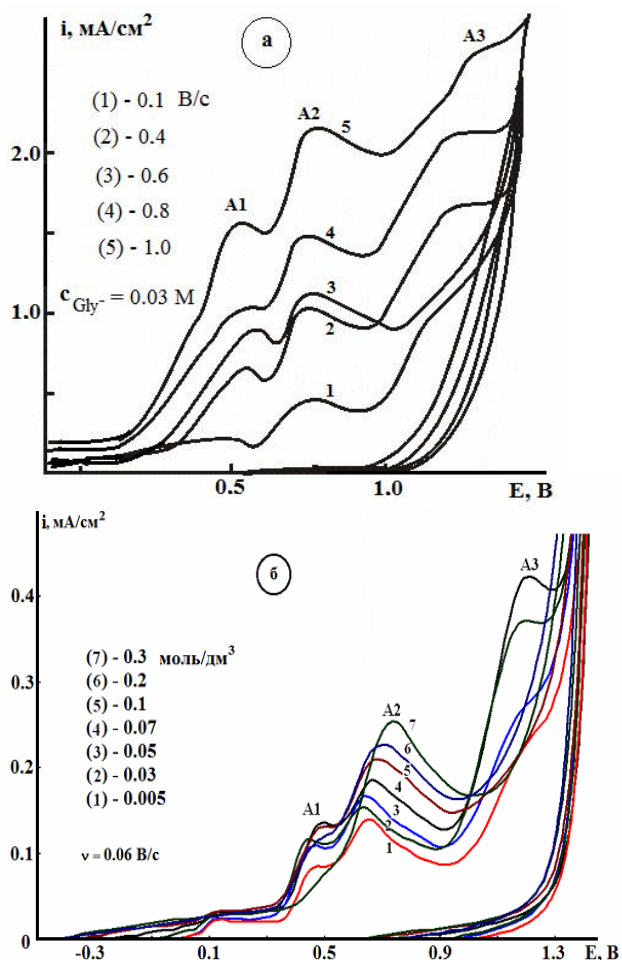


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы, полученные на Au-электроде в 0.1 М NaOH при разных скоростях v (а) и различных концентрациях Gly⁻ (б)

Более специфичным является изменение потенциала пика. С ростом как a_{Red} , так и a_{Ox} значение E^m облагораживается в анодной реакции и разблагораживается в катодной, но только если степень влияния поверхностной концентрации Ox на функцию ψ_{Ox} больше, чем Red на ψ_{Red} . Последнее имеет место, к примеру, в рамках тёмкинской модели адсорбции, когда $\psi_{Ox} = f_{Ox} \cdot \Theta_{Ox}$ и $\psi_{Red} = f_{Red} \cdot \Theta_{Red}$, и при этом $f_{Ox} > f_{Red}$. Показательно, что если независимость E^m от a_{Ox} или a_{Red} еще не может служить критерием адсорбционной модели, реализуемой в ходе Red, Ox-реакции, то уже сам факт изменения потенциала пика с концентрацией однозначно указывает на неленгмюровский характер адсорбции хотя бы одного из реагентов.

Анализ опытных данных показывает: токи i^m в максимумах анодной ветви $i, E(t)$ -зависимости и соответствующие им потенциалы E^m , зависят как от скорости развертки потенциала, так и концен-

трации аминокислоты (рис. 3). С увеличением содержания Gly⁻ значение i^m растет, а E^m облагораживается; рост скорости сканирования потенциала приводит к аналогичному результату.

Зависимости $i^m - v$ линейны и экстраполируются в начало координат при всех изучаемых концентрациях анионов глицина (рис. 4а). Характерно, что среднее значение параметра $d \lg i^m / d \lg v$, равное 0.86 ± 0.14 , близко к единице, что служит веским свидетельством в пользу кинетической схемы процесса электроокисления, включающей адсорбционные стадии (табл. 1). Однако в отличие от фонового электролита, где реакции, отвечающие анодным максимумам $A_{\phi 1} \div A_{\phi 3}$, обратимы [17], добавка глицина уже приводит к появлению зависимости потенциалов анодных максимумов A2 и A3 от v (рис. 5а) из-за необратимости соответствующих анодных процессов.

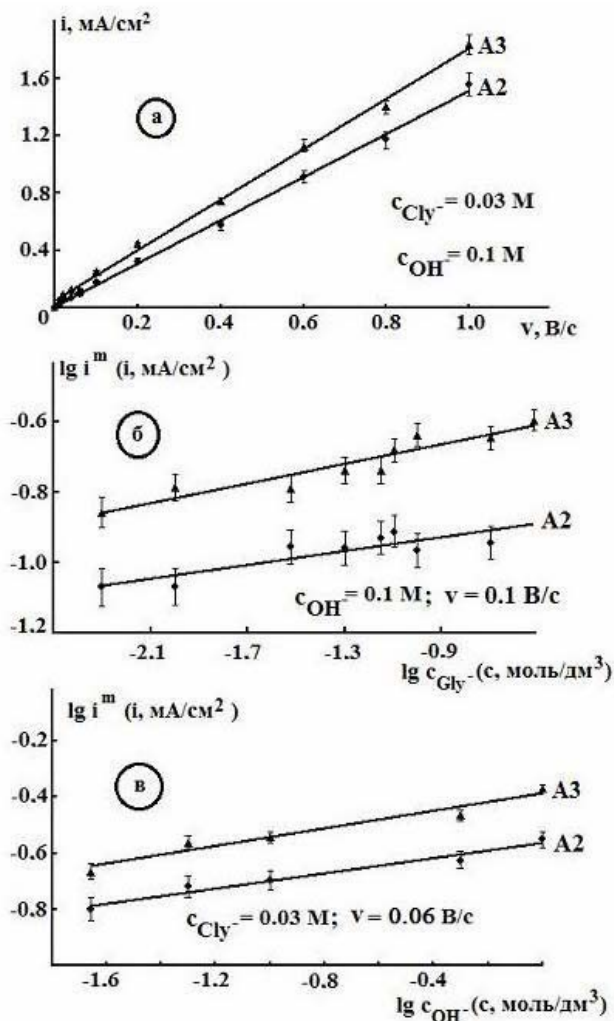


Рис. 4. Зависимость тока в максимумах вольтамперограмм электроокисления Gly⁻ от скорости сканирования потенциала (а), концентрации аниона (б) и OH⁻ (в)

При этом величина наклона $dE^m/d\lg v$ для А2 и А3, равная 0.150 ± 0.007 и 0.130 ± 0.008 соответственно, отвечает лимитирующей одноэлектронной стадии с $\beta=0.4 \div 0.5$. На кинетическую необратимость процесса переноса заряда указывает и тот факт, что зависимости $E^m - \lg i^m$ также линейны в достаточно широкой области концентраций Gly^- (рис. 5б), причем параметр $dE^m/d \lg i^m = 0.059/\beta$ составляет 0.120 ± 0.005 для обоих пиков.

С ростом c_{Gly^-} значение i^m увеличивается для всех максимумов. При этом среднее значение параметра $d\lg i^m/d\lg c_{\text{Gly}^-} > 0$, хотя и остается существенно меньше единицы: 0.09 ± 0.04 (А2) и 0.14 ± 0.06 (А3) (рис. 4б). К аналогичному результату приводит и увеличение концентрации гидроксида натрия при постоянной концентрации глицина в растворе (рис. 4в). Теперь, однако, величина параметра $d\lg i^m/d\lg c_{\text{OH}^-}$ заметно зависит от скорости сканирования потенциала. Если последняя не превышает 0.06 В/с, то значение $d\lg i^m/d\lg c_{\text{OH}^-}$ близко к единице, состав-

ляя 0.74 ± 0.17 для обоих максимумов тока. Когда же $v \geq 0.06$ В/с, порядок по ОН⁻ заметно снижается, тем не менее, оставаясь на уровне 0.14 ± 0.03 , т. е. отличным от нуля. Полученные данные свидетельствуют, на наш взгляд, что при всех значениях v процесс электропревращения глицина действительно осуществляется из адсорбированного состояния, как и предполагалось при построении кинетической схемы.

Характерно, что потенциалы пиков А2 и А3 по-разному меняются с ростом концентрации аниона глицина (рис. 5в). Потенциал анодного максимума А2 крайне слабо меняется с увеличением c_{Gly^-} , тогда как характер изменения потенциала максимума А3 несколько иной. До тех пор, пока $c_{\text{Gly}^-} < 0.06$ М, значения E_{A3} практически не меняются. Однако при дальнейшем увеличении содержания Gly^- , выполняющего роль Red-формы в растворе, потенциал максимума А3 на вольтамперограмме заметно облагораживается (рис. 5в).

Совокупность полученных экспериментальных результатов и расчетных данных (табл. 1 и 2) указывает на реализацию неленгмюровской модели соадсорбции анионов Gly^- и OH^- на поверхности поликристаллического золота. В области потенциалов максимума А2 на вольтамперограмме доминирующей адсорбированной формой являются анионы глицина, т. е. Red-форма, также как и в области потенциалов максимума А3, но лишь вплоть до концентрации аниона глицина 0.06 М. При этом адсорбция как Gly^- , так и OH^- , скорее всего, описывается одной и той же изотермой с близкими пара-

метрами, когда $\frac{d\psi_{\text{Ox}}}{d\Theta_{\text{Ox}}} \approx \frac{d\psi_{\text{Red}}}{d\Theta_{\text{Red}}}$. Если же c_{Gly^-} превы-

шает 0.06 М, доминирующей адсорбционной формой становится уже Ох, т. е. продукты электропревращения аниона глицина на золоте.

Исследование поддержано Минобрнауки РФ в рамках госзадания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014–2016 г., проект 675.

ВЫВОДЫ

1. Электроокисление глицина на золоте начинается при $E > -0.2$ В, а значит происходит на поверхности, уже занятой адсорбированными (или фазовыми) соединениями золота с кислородом. Основными продуктами электроокисления глицина являются формиат-, цианид- и цианат-ионы, а также CO_2 . Доля растворимых продуктов Au (III) не превышает 0.3% .

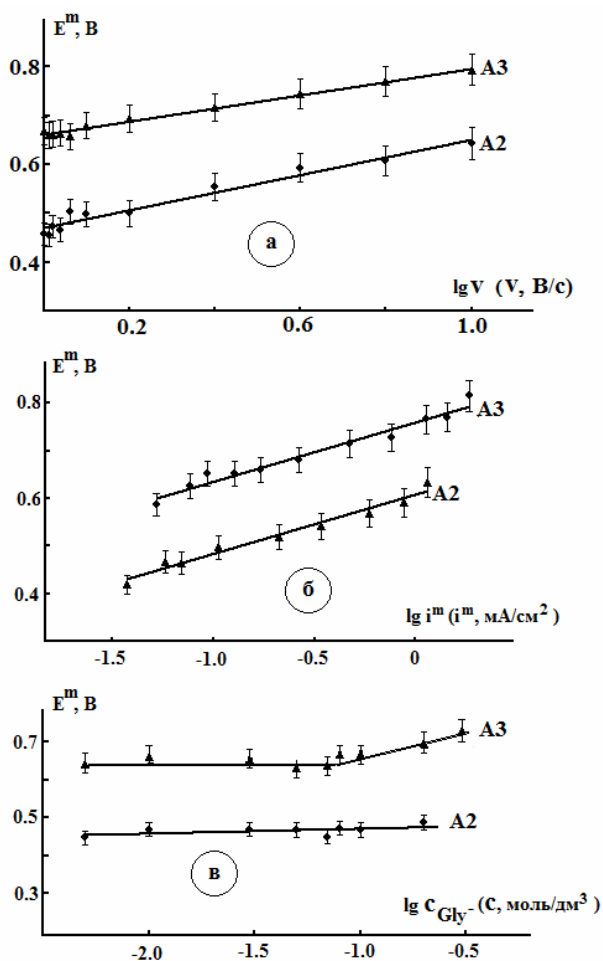


Рис. 5. Влияние скорости сканирования потенциала (а, б) и концентрации Gly^- (в) на потенциалы максимумов.

2. Электроокисление аниона глицина осуществляется из адсорбированного состояния и в каждой из областей потенциалов, отвечающих пикам А2 и А3, лимитируется одноэлектронной стадией.

3. В области потенциалов анодного максимума А2 доминирующей адсорбционной формой является исходное вещество, а соадсорбция участников реакции электроокисления описывается изотермой одного и того же типа. То же относится и к области потенциалов максимума А3, пока концентрация аниона глицина < 0.06М, хотя при более высокой концентрации преобладает адсорбция продуктов электроокисления. Во всех случаях процесс адсорбции описывается изотермами нелегмюрковского типа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *I. Тарасевич М. Р., Сафронов А. Ю., Черняк А. С., Богдановская В. А.* // Электрохимия. 1983. Т. 19. С. 421.
2. *Hamelin A., Sottomayor M. J., Silva, Si-Chung Chang F., Michael J.* // J. Electroanal. Chem. 1990. V. 295. P. 291.
3. *Chen A., Lipkowsky J.* // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. P. 682.
4. *Strbac S., Adzic R. R.* // J. Electroanal. Chem. 1996. V. 403. P. 169.
5. *Введенский А. В., Морозова Н. Б.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2006. Т. 8. С. 190.
6. *Burke L.D., McRann M.* // J. Electroanal. Chem. 1981. V. 125. P. 387.
7. *Kirk D. W., Foulkes F. R., Graydon W. F.* // J. Electrochem. Soc. 1980. V. 127. P. 1069.
8. *Vassilyev Yu. B., Khazova O. A., Nikolaeva N. N.* // J. Electroanal. Chem. 1985. V. 196. P. 127.
9. *Баканина Ю. Н., Жукова Е. А., Абдуллин И. Ф., Турова, Будников Г. К.* // Ж. общ. химии. 2000. Т. 70. С. 897.
10. *Богдановская В. А.* // Электрохимия. 1993. Т. 29. № 4. С. 441.
11. *Yarut Chun-Hua, Ian G. N., Roscoe S. G.* // Acta Phys.-Chim. Sin. 2003. V. 19 (1). P.60.
12. *Chun-Hua Zhen, Nakayama M., Miho Y.* // Electrochim. Acta. 2004. V. 49. P. 1249.
13. *Lori J. A., Hanawa T.* // Corros. Sci. 2001. V. 43. P. 2111.
14. *Huerta F., Morallon E., Vazquez J. L., Perez J. M., Aldaz A.* // J. Electroanal. Chem. 1997. V. 421. P. 179.
15. *Sandoval A. P.* // J. of Physical Chemistry 2011. V. 115. P. 1639.
16. *Bard A. J., Faulkner L. R.* Electrochemical methods: fundamentals and applications (second edition): John Wiley and sons, Hamilton, 2001.
17. *Бобринская Е. В., Введенский А. В., Краценко Т. Г.* // Вестник Тамбовского государственного университета Сер. Естественные и технические науки. Тамбов, 2013. Т. 18. Вып. 5. С. 2191.
18. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры молекул, пер. с англ., М., 1957.
19. *Habib M. A., Bockris J. O'M* // J. Electroanal. Chem. 1984. V. 188. P. 287.
20. *Avramov-Ivic M., Adzic R. R.* // J. Electroanal. Chem. 1988. V. 240. P. 161.
21. *Blout E. R., Linsley S. G.* // J. Electroanal. Chem. 1952. V. 74. P. 1946.
22. *Введенский А. В., Карташова Т. В., Бобринская Е. В.* // Электрохимия. 2008. Т. 44. № 12. С. 1473.
23. *Бобринская Е. В., Введенский А. В., Краценко Т. Г.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 3. С. 376.
24. *Ройтер В. А., Голодец Г. И.* Введение в теорию кинетики и катализа — 2-е изд., перераб. и доп. Киев: Наукова думка, 1971. 184 с.
25. *Electrocatalysis* /ed. By J. Lipkowsky, D. N. Ross — Wiley-VCH: N.Y., Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, 2006.
26. *Bockris J. O.M.* Surface Electrochemistry: a molecular Level Approach: S.U.M. Khan. — Plenum Press; N.Y., 1993.
27. *Gileadi E., Conway B. E.* Modern Aspects of Electrochemistry. № 3 / Ed. by J. O'M. Bockris and B. E. Conway. London, Butterworths, 1964.

Введенский Александр Викторович — д. х. н., профессор, заведующий кафедрой физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208546, e-mail: alvved@chem.vsu.ru

Бобринская Елена Валерьевна — к. х. н., доцент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208538.

Краценко Татьяна Геннадьевна — аспирант кафедры физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208538.

Кулешова Надежда Евгеньевна — магистр 2 года, кафедры физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208538.

Vvedenskii Alexander V. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the Physical Chemistry Chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208546, e-mail: alvved@chem.vsu.ru

Bobrinskaya Elena V. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of Physical Chemistry Chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208538.

Kraschenko Tatyana G. — postgraduate student of Physical Chemistry Chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208538.

Kuleshova Nadezhda E. — undergraduate student of Physical Chemistry Chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208538.