

found that a basic factor, limiting the rate of filtration of liquid gallium, is formation of insoluble passivating oxide-hydroxide films on the surface of metal.

1. Шалавина Е.Л., Гусарова Т.Д., Пономарев В.Д. // Электрохимические и ионообменные способы выделения редких металлов из растворов. -Тр. ИМиО АН КазССР, 1966. -17. -С. 3—6.
2. Шалавина Е.Л., Гусарова Т.Д. // Тр. Ин-та металлургии АН КазССР. -12. -С. 52—57.
3. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. -М.: Металлургиздат, 1962. -Т. 1,2.
4. Элиот Р.П. Структуры двойных сплавов. -М.: Металлургия, 1970. -Т. 1,2.
5. Шанк Ф. Структуры двойных сплавов. -М.: Металлургия, 1973.
6. Яценко С.П. Галлий. Взаимодействие с металлами. -М.: Наука, 1974.
7. Иванова Р.В. Химия и технология галлия. -М.: Металлургия, 1973.
8. А.с. 1818861 СССР. -С 22 В 58/00.
9. Зарубицкий О.Г., Омельчук А.А., Будник В.Г. // Журн. прикл. химии. -1996. -69, -вып. 5. -С. 788—791.
10. Справочник по электрохимии / Под. ред. А.М. Сухотина. -Ленинград: Химия, 1981.
11. Хрущева Е.И., Казаринов В.Е. // Электрохимия. -1986. -22, вып. 9. -С. 1262, 1263.
12. Файзуллин Ф.Ф., Никитин Е.В., Гудина Н.Н. // Там же. -1967. -3, вып. 1. -С. 120—128.
13. Козин Л.Ф., Опенько Н.М., Жилкаманова К. // Укр. хим. журн. -1991. -57, № 2. -С. 156—162.
14. Файзуллин Ф.Ф., Никитин Е.В. // Электрохимия. -1966. -2, вып. 1. -С. 112—155.
15. Карашаев А.А., Задумкин С.Н., Кухно А.И. // Журн. физ. химии. -1967. -41, №3. -С. 654—656.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского  
НАН Украины, Киев

Поступила 22.08.2006

УДК 541.135

**Ю.Г. Криштоп, В.В. Трофименко**

## **ОСОБЕННОСТИ СТАДИИ РАЗРЯДА ПРИ ОБРАЗОВАНИИ АДАТОМОВ ЦИНКА НА ПИРОУГЛЕРОДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ ИЗ ЦИНКАТНОГО РАСТВОРА**

Исследована динамика изменения перенапряжения перехода  $\eta_p$  в процессах гальваностатического и потенциостатического образования адсорбированных атомов цинка на пироуглеродном электроде в цинкатном растворе. В гальваностатических условиях это изменение определяется уменьшением тока обмена стадии разряда при переносе процесса во времени на менее активные центры электрода. В потенциостатическом режиме электролиза величина  $\eta_p$  определяется ростом тока обмена во времени вследствие постепенной активации поверхности электрода импульсом  $\eta$ . Изменение  $\eta_p$  в структуре общего перенапряжения вызывает соответствующее перераспределение слагаемых последнего, в частности, перенапряжения кристаллизации.

Образование адсорбированных атомов на чужеродных электродах сопровождается большинством электрохимических процессов, среди которых наиболее распространенные относятся к электрокристаллизации металлов. Интерес к электрохимии адатомных слоев металлов особенно возрос в связи с бурным развитием технологий наносистем [1]. Подавляющее число исследований в этой области связано с изучением термодинамических и кинетических аспектов осаждения субатомных слоев металлов в области потенциалов положительнее равновесных значений [1, 2] (для таких условий обычно используется термин “underpotential deposition”, или “недонапряжение” [2]). При этом значительное внимание уделялось стадии

переноса заряда при адсорбции адатомов [2]. Однако для процессов формирования адатомных слоев, не сопровождающихся эффектом UPD, изучению стадии разряда посвящено лишь несколько работ [3—6]. В настоящем исследовании анализировались особенности стадии разряда при гальваностатических и потенциостатических условиях образования адатомов цинка из цинкатного раствора на пироуглеродном электроде в период, предшествующий возникновению зародышей новой фазы. Отсутствие условий UPD при адсорбции адатомов цинка следует из величин работы выхода электронов из пироуглерода и цинка [7] и подтверждается в работах [6, 8—12].

Процесс изучался в электролите, содержащем

© Ю.Г. Криштоп, В.В. Трофименко, 2007

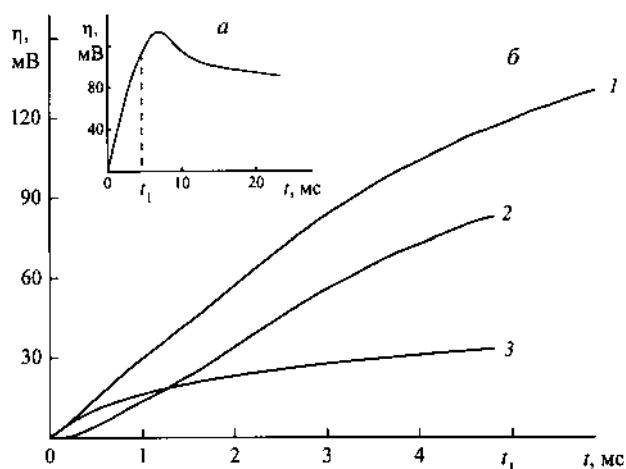


Рис. 1. К анализу изменения перенапряжений в гальваностатическом режиме электролиза: *a* – полная кривая изменения  $\eta$ ; *b* – изменение перенапряжений в области  $t < t_1$ : 1 –  $\eta$ ; 2 –  $\eta_n$ ; 3 –  $\eta_k$  ( $i=22.5 \text{ mA/cm}^2$ ).

0.5 M ZnO и 6 M NaOH, который готовился путем анодного растворения цинка (99.999 %) в растворе NaOH (квалификация ос.ч.) и очищался предэлектролизом. Рабочим электродом служил торец запрессованного в тефлон стержня из изотропного пироуглерода (удельный вес  $1.87 \text{ г/см}^3$ ) с поверхностью  $5.5 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$ . В качестве анода и электрода сравнения использовались платиновые пластины, покрытые через подслои меди цинком (потенциал электрода сравнения в шкале н.в.э. составил для исследуемого раствора  $-1.25 \text{ В}$ ). Исследования проводились при  $25^\circ\text{C}$ , раствор деаэрировался очищенным аргоном. Для обеспечения воспроизводимости данных рабочий электрод перед каждым измерением полировали на фетре с суспензией MgO, промывали в концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , тридистиллате и рабочем растворе.

Стадию разряда образования адатомов цинка исследовали, анализируя закономерности изменения тока и потенциала соответственно в потенциостатическом и гальваностатическом режиме электролиза. Потенциостатические импульсы задавались программатором ПР-8 и потенциостатом ПИ-50-1.1, а гальваностатические — только программатором с дополнительной гальваностатирующей цепочкой сопротивлений (время формирования импульсов не превышало 1 мкс). Программа поляризации включала выдержку электрода при потенциале 1.5 В в течение 50 с (все потенциалы приведены относительно равновесного потенциала цинка), развертку до 0.0 В со скоростью 0.1 В/с с последующим включением задаваемого импульса перенапряжения  $\eta$ ; в галь-

ваностатическом режиме импульсы тока  $i$  задавались непосредственно после указанной выдержки электрода. Омические составляющие  $\eta$  учитывались предварительной настройкой соответствующей функции потенциостата (потенциостатический эксперимент) или по скачкам значений  $\eta$  в области микросекундного диапазона гальваностатических включений [13]. Изменения тока и потенциала записывались цифровым осциллографом С 9-8 и анализировались с использованием соответствующего программного обеспечения. Значения тока вследствие высокого перенапряжения выделения водорода на пироуглероде [14] были отнесены только к процессу восстановления ионов цинка.

Характерные примеры зависимостей  $i$  и  $\eta$  от времени действия импульсов, отражающие процессы накопления адатомов цинка и фазообразования, показаны на рис. 1, *a* и 2, *a*. Для последующего анализа выбирался диапазон начальных участков зависимостей  $i$  и  $\eta$ , ограниченный временем  $t_1$  образования первых зародышей, который отвечает реализации только стадии восстановления ионов цинка до адатомов. Величина  $t_1$  в потенциостатических экспериментах определялась с использованием метода [15], сущность которого состоит в последовательном наложении на электрод импульса исследуемого  $\eta$  и второго импульса перенапряжения с меньшей амплитудой, исключающей возможность фазообразования, но способной дорастивать образующие при  $\eta$  зародыши до видимых под микроскопом размеров. Варь-

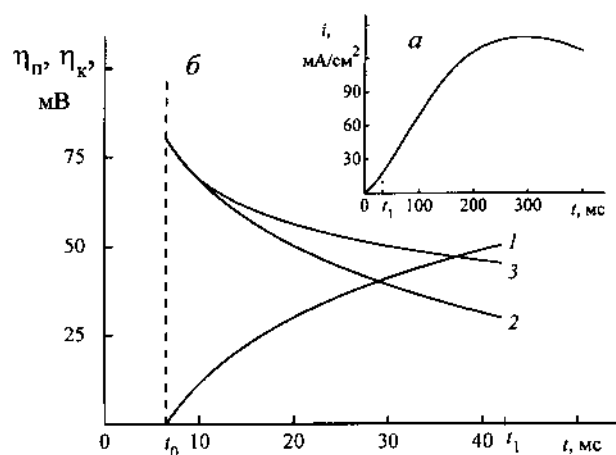


Рис. 2. Переходные характеристики потенциостатического процесса при  $\eta=80 \text{ мВ}$ : *a* – тока; *b* – перенапряжений в области  $t < t_1$ : 1 –  $\eta_k$ ; 2 –  $\eta_n$ ; 3 – теоретическая зависимость  $\eta_n$ , расчет по уравнениям (5) и (1) при  $i_0=0.6 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\alpha=0.27$ ,  $c_0=10^{-5} \text{ моль/см}^2$ .

ирование длительностью импульса  $\eta$  позволило определить диапазон  $t < t_1$ , в котором зародыши цинка не возникали. Для гальваностатических условий время  $t_1$  вследствие малых значений периода фазообразования  $\tau$  (координата максимума кривой на рис. 1, а) нельзя было определить в аналогичном эксперименте и принималось, согласно [16], значение  $t_1 \approx 0.6\tau$ .

В определенном для исследования интервале времени  $t < t_1$  происходит накопление адатомов и разряд ионов цинка протекает в пересыщенной системе, то есть в условиях реализации перенапряжений перехода  $\eta_{\text{п}}(t)$  и кристаллизации  $\eta_{\text{к}}(t)$  [13]. Кинетические особенности стадии переноса заряда в таких системах рассмотрены в работе [17]. Дальнейший анализ выполнен с учетом влияния пересыщения и активности электрода на стадию восстановления ионов цинка.

В гальваностатическом режиме изменение перенапряжения  $\eta(t)$  отражает сумму перераспределяющихся во времени перенапряжений  $\eta_{\text{п}}(t)$  и  $\eta_{\text{к}}(t)$  [16]:

$$\eta(t) = \eta_{\text{п}}(t) + \eta_{\text{к}}(t). \quad (1)$$

Значения  $\eta_{\text{п}}(t)$  были получены после определения соответствующих пересыщений  $c_t/c_0$  ( $c_0$  и  $c_t$  — концентрации адатомов цинка при равновесном потенциале, то есть при  $\eta(t)=0$ , и в момент импульса  $t$ ) и перенапряжений  $\eta_{\text{к}}(t)$ :

$$\eta_{\text{к}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_t}{c_0}. \quad (2)$$

Величины  $c_t/c_0$  рассчитывали по формуле [18]:

$$\frac{c_t}{c_0} = \left[ 1 + \frac{nFt}{RT} \left( \frac{d\eta}{dt} \right)_{t=0} \right]. \quad (3)$$

Для исследуемой системы вклад в адсорбционную емкость значений псевдоемкости, обусловленных восстановлением доноров протонов и поверхностных соединений углерода, и емкости двойного слоя можно было не учитывать [6]. Перенапряжение перехода  $\eta_{\text{п}}(t)$  и пересыщение  $c_t/c_0$ , отвечающее интервалу  $t < t_1$ , использовали при определении токов обмена стадии разряда ионов цинка  $i_{01}$  [13]:

$$i = 2i_0 \left( \frac{c_t}{c_0} \right)^{\alpha_1} \left[ \exp \left( \frac{\alpha_1 F}{RT} \eta_{\text{п}}(t) - \exp \left( \frac{(\alpha_1 - 2)F}{RT} \eta_{\text{п}}(t) \right) \right] \right]. \quad (4)$$

Уравнение (4) записано для условий замед-

ленного переноса первого электрона в процессе восстановления ионов цинка [19] (наиболее вероятной электроактивной частицей в этой стадии является  $[\text{Zn}(\text{OH})_3\text{H}_2\text{O}]^-$  [19]). В расчетах применялся коэффициент переноса  $\alpha = 0.27$ , определенный при восстановлении цинкатных ионов на анизотропном пироуглеродном электроде [3].

Пример, иллюстрирующий изменение перенапряжений  $\eta_{\text{п}}(t)$  и  $\eta_{\text{к}}(t)$  в процессе гальваностатического образования адатомов цинка, показан на рис. 1, б. Согласно [16, 17], при заданном  $i$  изменение  $\eta_{\text{п}}(t)$  определяется влиянием пересыщения и энергии адсорбции адатомов. С ростом пересыщения величина  $\eta_{\text{п}}(t)$  должна уменьшаться, но одновременно процесс разряда может переноситься на места с меньшей энергией адсорбции, вследствие чего ток обмена понизится и стадия переноса электрона будет испытывать дополнительное торможение. Суперпозиция этих влияний и определяет результирующее изменение  $\eta_{\text{п}}(t)$ . Как видно из рис. 1, б, по мере увеличения  $\eta_{\text{к}}(t)$  (соответственно, пересыщения) перенапряжение  $\eta_{\text{п}}(t)$  интенсивно растет, что свидетельствует о преобладании факторов, определяющих ток обмена.

Действительно, ток обмена с течением времени уменьшается (рис. 3), что свидетельствует о его псевдоравновесном характере, отражающем изменение условий протекания стадии разряда. По мере восстановления ионов цинка на наиболее активных местах электрода и их блокирования адатомами процесс переносится на области пироуглерода с более низкой энергией адсорбции атомов цинка. Возможным влиянием на  $i_{01}$  энергии адсорбции  $[\text{Zn}(\text{OH})_3\text{H}_2\text{O}]^-$  и величины  $\Psi'$ -потен-

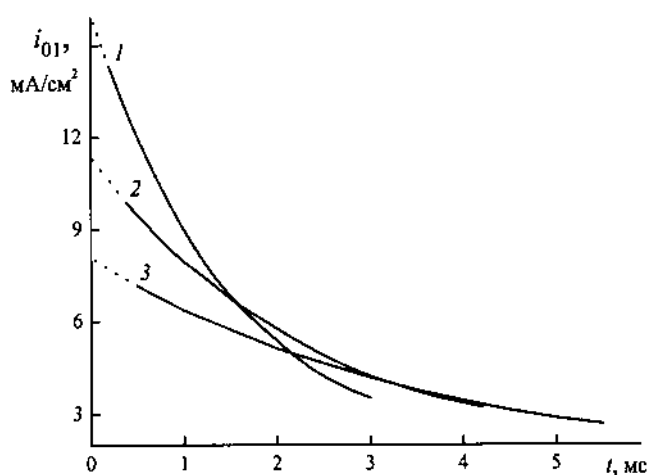
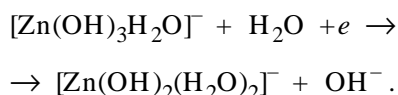


Рис. 3. Зависимость тока обмена стадии разряда от длительности гальваностатического импульса тока  $i$ ,  $\text{mA}/\text{cm}^2$ : 1 – 16.1; 2 – 22.5; 3 – 32.1.

циала можно было пренебречь в связи со значительным отрицательным зарядом поверхности электрода и высокой концентрацией компонентов электролита (по данным [20], потенциал нулевого заряда углеродного электрода в сильно щелочном растворе составляет  $-0.05$  В относительно н.в.э.).

Природа активных центров стадии переноса электронов и адсорбции атомов цинка, по-видимому, связана со спектром распределения различных по химическому составу кислородсодержащих групп на поверхности углеродного электрода (карбонильные, хинон-гидрохинонные, карбоксильные и др. [14]), которые формируются при потенциале  $1.5$  В на этапе эксперимента, предшествующем наложению импульса  $i$ , и избирательно участвуют в процессе. Как известно [14], изотропная форма пироуглерода, которой отвечает исследуемый электрод, в определенной степени моделирует периферийные группировки неароматического, аморфизированного углерода и характеризуется энергетической неоднородностью и значительной степенью окисления. В условиях высокого отрицательного заряда электрода и повышенной электронной плотности на кислороде поверхностных групп восстановление ионов  $[\text{Zn}(\text{OH})_3\text{H}_2\text{O}]^-$ , вероятно, протекает с участием “катионных мостиков”, образованных гидратированными ионами  $\text{Na}^+$ , которые формируют внешнюю плоскость Гельмгольца. Это предположение отвечает известному механизму восстановления анионов на отрицательно заряженной поверхности электрода в условиях дискретного распределения зарядов в двойном слое [21].

Другой особенностью образования адатомов цинка является непосредственное участие адсорбированных молекул воды в электродном процессе, включая контролируемую стадию переноса электронов [19]:



С течением времени импульса  $i$  восстановление ионов цинка переносится на менее активные, более окисленные участки углеродного электрода, характеризующиеся повышенной адсорбцией молекул  $\text{H}_2\text{O}$  [14]. Более прочная связь молекул воды препятствует адсорбции адатомов цин-

ка и затрудняет обмен с координационной сферой восстанавливающихся ионов. Оба фактора должны вызывать во времени снижение  $i_{01}$ , что и наблюдалось в эксперименте (рис. 3).

По сравнению с развитием процесса восстановления ионов цинка при постоянном токе, в потенциостатических условиях стадия разряда и образования адатомов на углеродном электроде имеет существенные особенности. Основное отличие проявляется в принципиально иной, противоположной рассмотренной выше, зависимости  $\eta_{\text{п}}(t)$  от длительности импульса  $\eta$  (рис. 2, б). Если при заданном значении  $i$  уже в момент достижения равновесного потенциала реализовывалась равновесная концентрация адатомов  $c_0$  [6], то в потенциостатическом режиме фазообразования в момент времени  $t=0$  наложения импульса  $\eta$  ток разряда не фиксировался и кривая изменения  $i$  практически начиналась со значения  $i=0$  (рис. 2, а) \*. Этот факт свидетельствует об отсутствии адатомов цинка в момент включения импульса  $\eta$  и, следовательно, достижению равновесного значения  $c_0$  при развитии процесса должен предшествовать некоторый период времени  $t_0$ . Поскольку в потенциостатическом эксперименте определить концентрацию  $c_0$  невозможно, в расчетах принималась средняя величина  $c_0=5 \cdot 10^{-11}$  моль/см<sup>2</sup>, полученная в той же системе гальваностатическим методом [18] (изменение  $c_0$  в диапазоне возможных значений не отражается на результатах и выводах исследования). Отвечающее принятой величине  $c_0$  время  $t_0$  определило момент начала формирования пересыщения (перенапряжения  $\eta_{\text{к}}(t)$ ) и изменения перенапряжения  $\eta_{\text{п}}(t)$  (рис. 2, б). Значения пересыщения  $c/c_0$  определяли на основе кривых потенциостатического транзиента тока в области  $t > t_0$ , перенапряжения  $\eta_{\text{к}}(t)$ ,  $\eta_{\text{п}}(t)$  и токи обмена  $i_{01}$  рассчитывали с использованием уравнений (1), (2), (4).

Исходные позиции, изложенные при обсуждении гальваностатического образования адатомов цинка, были приняты и при анализе стадии разряда ионов цинка в потенциостатическом процессе. В отличие от гальваностатических условий перенапряжение  $\eta_{\text{п}}(t)$  в течение импульса  $\eta$  снижается, что обусловливается не только ростом пересыщения (соответственно,  $\eta_{\text{к}}(t)$ , рис. 2, б), но и существенным увеличением тока обмена  $i_{01}$  (рис. 4); рост  $i_{01}$  можно объяснить последовательным

\* Отсутствие на рис. 2, а ощутимых токов заряжения двойного слоя, обычно фиксируемых в момент включения потенциала  $E$ , объясняется изложенной выше особенностью программы изменения  $E$  перед наложением импульса  $\eta$ .

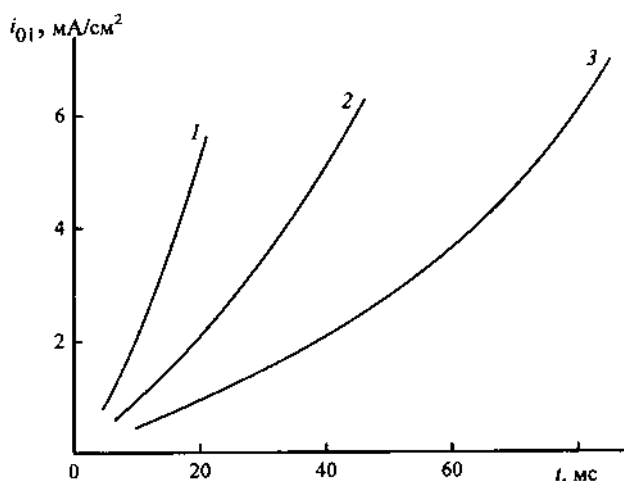


Рис. 4. Зависимости тока обмена стадии разряда от длительности импульса перенапряжения  $\eta$ , мВ: 1 – 90; 2 – 80; 3 – 70.

восстановлением кислородсодержащих групп углеродного электрода. Этот процесс занимает длительный период (время  $t_1$  в потенциостатическом режиме примерно в 20 раз превышает соответствующий интервал в гальваностатическом эксперименте), который, вероятно, определяется не только парциальным катодным током, но и окислением неустойчивых адатомов цинка. В гальваностатическом режиме электролиза задаваемые импульсы  $i$  обеспечивали более глубокую катодную защиту адатомов цинка, что сокращало время формирования пересыщения в период  $t < t_1$ . Из изложенного следует, что изменение  $i_{01}$  с течением времени импульса  $\eta$  должно следовать динамике активации центров разряда ионов  $[\text{Zn}(\text{OH})_3\text{H}_2\text{O}]^-$  и адсорбции атомов цинка. При этом восстановление кислородсодержащих групп углерода будет приводить к снижению адсорбции воды [14], способствуя обмену молекул  $\text{H}_2\text{O}$  с координационной сферой ионов цинка и адсорбции ионов цинка на этих местах электрода. Действие этих факторов проявляется в фиксируемом росте  $i_{01}$  (рис. 4). Предполагаемый механизм изменения  $i_{01}$  находится в соответствии с моделью активации чужеродной поверхности в процессах фазообразования [5].

Задача определения перенапряжений  $\eta_{\text{п}}(t)$  и  $\eta_{\text{к}}(t)$  в процессе потенциостатического роста пересыщения по адатомам металла рассматривалась в работе [22]. Полученное аналитическое решение для  $\eta_{\text{к}}(t)$  предполагает использование заданных значений  $c_0$ ,  $\alpha$  и постоянного во времени тока обмена:

$$\eta_{\text{к}}(t) = \frac{RT}{nF} \ln \left( \exp \left( \frac{nF}{RT} \eta \right) - \left[ \exp \left( \frac{nF}{RT} \eta \right) - 1 \right] \cdot \exp \left\{ \frac{-i_0 t}{nFc_0} \exp \left[ -(1-\alpha) \frac{nF}{RT} \eta \right] \right\} \right). \quad (5)$$

Как видно из рис. 4, ток обмена со временем увеличивается, поэтому значения  $\eta_{\text{п}}(t)$ , рассчитанные по уравнениям (5) и (1), отличаются от экспериментальных. Важно заметить, что в условиях образования и роста зародышей (область  $t > t_1$ ), которые являются “стоками” для атомов, характер изменения  $\eta_{\text{п}}(t)$  должен приводить к относительной стабилизации во времени  $\eta_{\text{к}}(t)$ . Однако задача определения  $\eta_{\text{п}}(t)$  и  $\eta_{\text{к}}(t)$  для таких условий до сих пор остается нерешенной, что существенно затрудняет сопоставление экспериментов с существующими теориями потенциостатического фазообразования.

**РЕЗЮМЕ.** Досліджено динаміку зміни перенапруги переходу  $\eta_{\text{п}}$  в процесах гальваностатичного та потенціостатичного утворення адсорбованих атомів цинку на піроуглецевому електроді із цинкатного розчину. В гальваностатичних умовах ця зміна зумовлюється зменшенням струму обміну стадії розряду при зміщенні процесу з часом на менш активні центри електроду. В потенціостатичному режимі електролізу величина  $\eta_{\text{п}}$  визначається збільшенням струму обміну з часом внаслідок поступової активації поверхні електроду імпульсом  $\eta$ . Зміна  $\eta_{\text{п}}$  в структурі загальної перенапруги викликає відповідний перерозподіл складових останньої, зокрема, перенапруги кристалізації.

**SUMMARY.** Variation dynamics of a charge transfer overpotential  $\eta_{\text{п}}$  in processes of galvanostatic and potentiostatic formation of adsorbed zinc atoms onto a pyrolytic carbon electrode from zincate solution was investigated. Changing of the overpotential  $\eta_{\text{п}}$  under galvanostatic conditions is determined by decrease of the exchange current of the charge transfer stage due to transfer of this time-dependent process onto less active sites of the electrode surface. Under potentiostatic conditions of electrolysis the  $\eta_{\text{п}}$  value is determined by increase of the time-dependent exchange current as a result of progressive activation of the electrode surface by an  $\eta$  pulse. Changing of the  $\eta_{\text{п}}$  in the structure of the total overpotential induces redistribution of corresponding components of one, in particular the crystallization overpotential.

1. Hodes G. Electrochemistry of Nanomaterials. -Weinheim: Wiley-VCH, 2001.
2. Петрий О.А., Лана А.С. // Итоги науки. Электрохимия. -1987. -24. - М.: ВИНТИ. -С. 94—153.
3. Трофименко В.В. // Укр. хим. журн. -1998. -64, № 9. -С. 9—13.

4. Трофименко В.В., Коваленко В.С., Лошкарев Ю.М. // Докл. АН СССР. -1977. -**233**, № 6. -С. 1142—1145.
5. Брайнина Х.З., Кива Н.К., Белявская В.Б. // Электрохимия. -1965. -**1**, № 2. -С. 311—315.
6. Криштоп Ю.Г., Трофименко В.В. // Укр. хим. журн. -2007. -**73**, № 5. -С. 36—39.
7. Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов. Справочник. -Киев: Наук. думка, 1981.
8. Despic A.R., Pavlovic M.G. // Electrochim. Acta. -1982. -**27**, № 11. -Р. 1539—1549.
9. McVreen J., Gannon E. // J. Electrochem. Soc. -1983. -**130**, № 8. -Р. 1667—1670.
10. Sonneveld P.J., Visscher W., Barendrecht E. // Electrochim. Acta. -1992. -**37**, № 7. -Р. 1199—1205.
11. Trejo G., Ortega R., Meas Y. et al. // J. Electrochem. Soc. -1998. -**145**, № 12. -Р. 4090—4097.
12. Alvarez A.E., Salinas D.R. // J. Electroanal. Chem. -2004. -**566**, № 2. -Р. 393—400.
13. Феттер К. Электрохимическая кинетика. -М.: Химия, 1967.
14. Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов. -М.: Наука, 1984.
15. Milchev A. Electrocrystallization: Fundamentals of Nucleation and Growth. -Boston: Kluwer, 2002.
16. Трофименко В.В., Коваленко В.С., Житник В.П., Лошкарев Ю.М. // Электрохимия. -1983. -**19**, № 7. -С. 887—894.
17. Трофименко В.В., Коваленко В.С., Лошкарев Ю.М. // Укр. хим. журн. -1987. -**53**, № 5. -С. 504—508.
18. Gutzov I. // Изв. Ин-та. физ. химии БАН. -1964. -**4**. -С. 69—87.
19. Bockris J. O'M., Nagy Z., Damjanovich A. // J. Electrochem. Soc. -1972. -**119**, № 3. -Р. 285—295.
20. Фрумкин А.Н., Коробанов А.А., Вилинская В.С., Буриштейн Р.Х. // Докл. АН СССР. -1976. -**229**, № 1. -С. 153—156.
21. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. -М.: Высш. шк., 1983.
22. Полукаров Ю.М., Данилов А.И. // Электрохимия. -1984. -**20**, № 3. -С. 374—376.

Днепропетровский национальный университет

Поступила 10.07.2006