

ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

КРАЩЕНКО ТАТЬЯНА ГЕННАДЬЕВНА

**АДСОРБЦИЯ И АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ
НА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ЗОЛОТЕ
В ЩЕЛОЧНЫХ ГЛИЦИНСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРАХ**

02.00.05 – электрохимия

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель
д.х.н., профессор
Введенский А.В.

Воронеж - 2014

Введение.....	4
Глава 1. Обзор литературы.....	8
1.1. Основные феноменологические модели адсорбции: термодинамическое и формально-кинетическое описание	8
1.1.1. Равновесные изотермы локализованной одноцентровой адсорбции	8
1.1.2. Эффекты диссоциации и димеризации адсорбата	9
1.1.3. Изотермы многоцентровой локализованной адсорбции.....	12
1.1.4. Установление типа изотермы и параметров адсорбции по данным о зависимости равновесного заполнения от концентрации адсорбата.....	13
1.2. Диагностические критерии установления кинетики электродной реакции в методе линейной вольтамперометрии	18
1.2.1. Ох, Red-реакция, осложненная адсорбцией реагентов или продуктов ..	18
1.3 Адсорбированный кислород и его роль в электрокаталитических реакциях на Au-электроде	23
1.3.1. Электрокатализ на золоте – преимущества и недостатки.....	23
1.3.2. Методы изучения электрохимических процессов на золоте	26
1.3.3. Линейная анодная вольтамперометрия золота в щелочных средах: экспериментальные данные.....	29
1.3.4. Адсорбция кислорода на золоте: роль потенциала, рН и состояния поверхности.....	33
1.3.5. Распределение заряда в адсорбционной системе Au – OH ⁻ : образование моно- и бирадикальных форм кислорода или субмоноослойное окисление золота?	38
1.3.6. Фазовые оксиды золота и спектроскопия соединений на его межфазной границе с щелочным раствором.....	43
1.3.7. Специфика электрокаталитических реакций на золоте в щелочных средах.....	47
1.4 Адсорбция и электроокисление аниона глицина на золоте	48
1.4.1. Строение, основные физико-химические свойства и формы существования моноаминоуксусной кислоты в водной среде	48
1.4.2. Адсорбция аниона глицина на золоте	50
1.4.3. Кинетика электроокисления аниона глицина.....	55
1.4.4. Хелатообразование и анодное растворение золота в глицинсодержащих растворах	58
Глава 2. Объекты и методы исследования.....	60
2.1. Электрохимические измерения	60
2.1.1. Электроды, растворы, ячейка.....	60
2.1.2. Циклическая вольтамперометрия	62
2.1.3. Выявление фарадеевской составляющей измеряемого тока	62
2.1.4. Особенности измерения пиковых токов	65
2.1.5. Кулонометрия и атомно-абсорбционная спектроскопия	67
2.2. Адсорбционные измерения	68
2.2.1. Метод снятия кривых заряжения.....	68

2.2.2. Метод потенциостатических катодно-анодных импульсов.....	69
2.2.3. In-situ отражательная FTIR-спектроскопия	70
2.3. Определение истинной площади поверхности золотых электродов.....	71
2.3.1. Определение истинной площади гладкого золота.....	71
2.6.2. Определение истинной площади поверхности Au(Au)-электрода	72
2.4. Обработка результатов измерения	73
Глава 3. Диагностические критерии кинетики Ox, Red- реакции в методе линейной вольтамперометрии для условий соадсорбции реагентов и продуктов по изотермам общего типа	74
3.1. Постановка задачи	74
3.2. Стадия переноса заряда кинетически необратима	77
3.2.1. Анодный процесс	79
3.2.2. Катодный процесс	81
3.3. Стадия перехода заряда квазиравновесна	82
3.3.1. Анодный процесс	82
3.3.2. Катодный процесс	83
3.4. Диагностические критерии линейной вольтамперометрии для Ox, Red- реакции с соадсорбцией реагентов	84
Глава 4. Процессы адсорбции и электроокисления, протекающие в системе Au OH ⁻ , H ₂ O.....	88
4.1. Электроокисление гидроксид-ионов в системе Au OH ⁻ , H ₂ O	88
4.1.1. Определение области поверхностной электрохимической активности гидроксид-ионов на золоте.....	88
4.1.2. Линейная анодная вольтамперометрия золота в фоновом щелочном растворе	90
4.1.3. Данные in situ FTIR –спектроскопии	95
4.1.4. Разграничение областей потенциалов существования адсорбированных и фазовых соединений в системе Au OH ⁻ , H ₂ O	99
4.2. Особенности адсорбции кислородсодержащих частиц в системе Au OH ⁻ , H ₂ O	103
4.2.1. Данные линейной вольтамперометрии	103
4.2.2. Результаты импульсных адсорбционных измерений	107
Глава 5. Процессы адсорбции и электроокисления, протекающие в системе Au Gly ⁻ , OH ⁻ , H ₂ O.....	115
5.1. Определение области электрохимической активности анионов глицина	115
5.2. Установление продуктов адсорбции и электроокисления глицинат-ионов на Au-электроде	124
5.3. Адсорбционное накопление глицинат-ионов и продуктов их анодной деструкции на поверхности золота	129
Глава 6. Графо-кинетический анализ.....	138
6.1. Основы метода	138
6.2. Система Au OH ⁻ , H ₂ O.....	140
6.3. Система Au Gly ⁻ , OH ⁻ , H ₂ O.....	147
Выводы	155
Список литературы	157

Введение

Актуальность темы. Проблема электродных процессов в водных растворах органических соединений – одна из базовых для электрохимии и электрокатализа. Востребованы, в частности, данные о закономерностях адсорбции и кинетике Red,Ох-превращений аминокислот на благородных металлах, используемые при создании сенсорных устройств, ферментных датчиков, биосовместимых материалов и биотопливных элементов.

Перспективным электродным материалом для реализации различных электрохимических процессов с участием аминокислот, в частности, глицина, является золото. В щелочной среде, где глицин присутствует, главным образом, в форме аниона Gly^- , поверхность Au-электрода не только не отравляется традиционными для платины каталитическими ядами (B. Beden, A. Hamelin, S. Štrbac и др.), но и аккумулирует, зачастую в заметных количествах, химически и электрохимически активные формы кислорода. Спецификой адсорбционных и электродных процессов с участием Gly^- и OH^- на золоте является перекрывание областей потенциалов протекания, а также возможность анодного окисления Au, соответственно данные реакции не являются независимыми. Игнорирование особенностей их взаимовлияния, из-за которых парциальные токи окисления Gly^- не могут быть найдены вычитанием фоновых токов из регистрируемых, а также отсутствие надежной *in situ* информации о природе интермедиатов окисления в системе $\text{Au}|\text{Gly}^-, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$ крайне затрудняет интерпретацию результатов кинетических исследований. Представляется, что здесь уместно использовать подход, базирующийся на графокинетическом анализе многостадийных полимаршрутных реакций (М.В. Волькенштейн, Б.Н. Гольдштейн, И.Д. Зарцын), который органично, уже на этапе построения графа, учитывает эффекты взаимовлияния.

Таким образом, комплексное изучение адсорбционных и анодных процессов, протекающих в системах $\text{Au}|\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Au}|\text{Gly}^-, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$ в широкой области потенциалов, необходимо не только для уточнения их маршрута и установления кинетики, но и актуально в целом для электрохимии сопряженных электродных реакций.

Исследование выполнено в рамках госзадания Минобрнауки РФ в сфере научной деятельности на 2012-14 гг., № г/р 01201263906.

Цель работы: установление характеристик соадсорбции анионов OH^- и Gly^- на поликристаллическом золоте, а также кинетики их анодного окисления с учетом взаимовлияния парциальных электродных реакций.

Задачи работы:

-Описать кинетику анодного Red, Ox-процесса применительно к режиму линейной вольтамперометрии (ЛВА) с учетом соадсорбции реагента и продукта, используя обобщенную изотерму Конуэя-Гилеади.

-Установить области электрохимической активности OH^- и Gly^- на золоте, состав продуктов электропревращения и его лимитирующие стадии, сочетая методы ЛВА и *in situ* отражательной FTIR-спектроскопии.

-Оценить степень заполнения (Θ) поверхности Au активными формами кислорода, глицина и продуктов их электроокисления при разных потенциалах методом сложных анодно-катодных потенциостатических импульсов; определить тип равновесной и кинетической изотерм.

-Провести графо-кинетическое описание сопряженных анодно-катодных процессов в системах $\text{Au}|\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Au}|\text{Gly}^-, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$.

Научная новизна:

- Развита теория метода ЛВА Red, Ox-процесса в условиях недиссоциативной заместительной соадсорбции реагента и продукта с привлечением обобщенной изотермы; учтена возможность реализации многоцентровой адсорбции. Получена система диагностических критериев, позволяющих сделать вывод о степени кинетической обратимости стадии перехода заряда и природе доминирующего адсорбата (Ox или Red).

- Выявлен ряд относительно устойчивых адсорбционных и фазовых соединений кислорода с золотом в щелочной среде, границы сосуществования которых определяются как скоростью сканирования потенциала (v), так и концентрацией OH^- . Накопление атомарного кислорода на Au_{poly} наиболее адекватно описывается моделью Темкина.

- Электроокисление Gly^- на золоте протекает на поверхности, частично занятой 2D-соединениями Au(I) и Au(II) с кислородом, а потому парциальные анодные процессы с участием Gly^- и OH^- взаимосвязаны.
- По данным графо-кинетического анализа, в области потенциалов адсорбции OH^- (по всей видимости, с частичным переносом заряда) анион глицина стабилен. В деструкции Gly^- определяющую роль играют анодно-синтезированные моно- и бирадикальные формы адсорбированного кислорода или его 2D-соединения с золотом. Появление фазового оксида Au(III) подавляет процесс окисления глицина.
- Лимитирующей стадией электроокисления Gly^- (при $E \geq 0,50\text{В}$) является перенос заряда. В качестве основных продуктов реакции выявлены формиат-, цианид- и цианат-ионы, а также CO_2 . При $E \geq 1,10\text{В}$ золото растворяется в форме цианидных комплексов, но скорость процесса крайне низка.

Практическая значимость работы:

Экспериментальные данные и заключения работы, отражающие закономерности адсорбции и окисления Gly^- на золоте, могут быть использованы в технологиях, включающих процессы с участием растворов аминокислот – электродиализа, рафинирования благородных металлов, осаждения гальванопокрытий, препаративного электросинтеза и др., а также востребованы в практике научных исследований и учтены при разработке спецкурсов по кинетике электродных процессов и адсорбции.

Положения, выносимые на защиту:

1. Адсорбция OH^- -ионов на золоте подчиняется изотерме Темкина и сопровождается, по мере роста потенциала, последовательным образованием моно- и бирадикальной форм атомарного кислорода (или 2D-оксидов Au(I) и Au(II)), а затем и фазового оксида Au(III) ; кинетика адсорбции описывается уравнением Рогинского-Зельдовича.

2. Модель заместительной адсорбции на равномерно-неоднородной поверхности адекватно описывает закономерности адсорбционного накопления реагентов, интермедиатов и продуктов анодных реакций в системе $\text{Au}|\text{Gly}^-, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$.

3. Деструкция Gly^- сопровождается образованием CO_2 , формиат-, цианид-, а при $E \geq 1,10\text{В}$ – и цианат-ионов, стимулирующих растворение золота в форме комплексных соединений Au(III) ; выделение кислорода подавляет реакции окисления как гидроксид-, так и глицинат-ионов.

4. Анодные процессы с участием Gly^- и OH^- на Au взаимосвязаны по интермедиатам. Парциальный ток недиффузионного окисления аниона глицина можно оценить графо-кинетическим анализом сопряженных реакций; кинетика данной реакции определяется процессами с участием различных форм кислорода.

Личный вклад автора. Автором поставлены задачи исследования, получены и обработаны экспериментальные данные, сформулированы выносимые на защиту положения и выводы. Теоретические расчеты выполнены совместно с руководителем.

Публикации и апробация работы. По материалам диссертации опубликовано 6 статей в изданиях, рекомендованных ВАК, и 3 тезиса докладов. Основные результаты докладывались на VI Всероссийской конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Саратов–2007), 9th International Frumkin Symposium “Electrochemical technologies and materials for 21st century” (Moscow, Russia–2010), Международной конференции молодых ученых «Актуальные проблемы электрохимической технологии» (Саратов–2011) и Международном российско-казахском семинаре «Проблемы современной электрохимии и коррозии металлов» (Тамбов – 2013).

Структура диссертации. Работа состоит из введения, шести глав, выводов и списка цитируемой литературы (283 наименования), изложена на 181 странице, содержит 61 рисунок и 23 таблицы.

Глава 1. Обзор литературы

1.1. Основные феноменологические модели адсорбции:

термодинамическое и формально-кинетическое описание

Роли адсорбции в кинетике и катализе посвящено большое число работ [1-20], поэтому затронем лишь один аспект этой проблемы – выбор адсорбционной изотермы в разных феноменологических моделях адсорбции. Последнее предполагает не только установление вида зависимости степени равновесного заполнения поверхности Θ_L адсорбатом от его молярной концентрации C_L (или мольной доли X_L) в растворе, т.е. определение формы изотермы $\Theta_L = \Theta_L(C_L)|_{P,T}$, но и описание самого процесса накопления компонента L с получением т.н. «кинетической» изотермы $\Theta_L = \Theta_L(t)|_{P,T,C_L}$.

1.1.1. Равновесные изотермы локализованной одноцентровой адсорбции

Согласно [3, 13, 16], локализованная адсорбция L из водного раствора носит заместительный характер:



При этом предполагается одноцентровый характер элементарного акта и отсутствие процессов ассоциации/диссоциации с участием как L, так и H_2O .

Учитывая, что в данном процессе изменение энергии Гиббса $\Delta G_a = \mu_{L(ads)} + \mu_{H_2O} - \mu_{H_2O(ads)} - \mu_L$ (μ - химический потенциал), и принимая во внимание влияние степени заполнения поверхности адсорбатом на поверхностные рациональные коэффициенты активности $\gamma_{L(a)}$ и $\gamma_{H_2O(a)}$, в [21] показано, что:

$$\Delta G_a(\Theta_L) = \Delta G_a^0(\Theta_L) + RT \ln \frac{a_{H_2O}}{a_L} + RT \ln \frac{\Theta_L}{1 - \Theta_L}, \quad (1.2)$$

где

$$\Delta G_a^0(\Theta_L) = \Delta G_a^0(0) + RT \ln \frac{\gamma_{L(a)}}{\gamma_{H_2O(a)}}, \quad (1.3)$$

$$\Delta G_a^0(0) = (\mu_{L(a)}^0 - \mu_L^0) - (\mu_{H_2O(a)}^0 - \mu_{H_2O}^0) - RT \ln \frac{\Theta_L^0}{1 - \Theta_L^0}. \quad (1.4)$$

В состоянии адсорбционного равновесия $\Delta G_a(\Theta_L)=0$, что позволяет получить выражение обобщенной изотермы одноцентровой адсорбции:

$$e^{\psi(\Theta_L)} \frac{\Theta_L}{1 - \Theta_L} = \frac{a_L}{a_{H_2O}} e^{-\frac{\Delta G_a^0(0)}{RT}} = \frac{a_L}{a_{H_2O}} K_a(0), \quad (1.5)$$

в котором

$$\psi(\Theta_L) = \ln [\gamma_{L(a)}(\Theta_L) / \gamma_{H_2O(a)}(\Theta_L)], \quad (1.6)$$

а $K_a(0)$ – термодинамическая константа адсорбционного равновесия на центрах с максимальной свободной энергией адсорбции, т.е. при $\Theta_L \rightarrow 0$.

В достаточно разбавленных растворах $a_L / a_{H_2O} \approx c_L / c_{H_2O}$, а потому (1.5) принимает вид обобщенной изотермы Конуэя-Гилеади:

$$e^{\psi(\Theta_L)} \frac{\Theta_L}{1 - \Theta_L} \approx \frac{c_L}{c_{H_2O}} K_a(0). \quad (1.7)$$

Явный вид функции $\psi(\Theta_L)$, как и форма различных изотерм локализованной адсорбции, теоретически могут быть найдены лишь с учетом особенностей межчастичного взаимодействия частиц адсорбата с поверхностью металла, друг с другом и растворителем, что на сегодняшний день является нерешенной задачей. В [21] при установлении вида функции $\psi(\Theta_L)$ использован сугубо феноменологический подход, базирующийся на имеющихся опытных данных об основных типах изотерм нелокализованной одноцентровой адсорбции (табл. 1.1).

1.1.2. Эффекты диссоциации и димеризации адсорбата

Эффект диссоциации можно учесть введением в (1.1) соответствующей стадии:



В этом случае из выражений для констант равновесия стадии (I) и (II) можно записать [21]:

$$\frac{X_{L(a)}}{X_{H_2O(a)}} = \frac{a_L}{a_{H_2O}} \cdot K_a(0) e^{-\psi_L(\Theta)} = \frac{a_L}{a_{H_2O}} K_a(\Theta) \quad (1.18)$$

$$\frac{X_{L(a)}^2}{X_{L(a)} X_{H_2O(a)}} = K'_{дисс}(0) \frac{\gamma_{L(a)} \gamma_{H_2O(a)}}{\gamma_{L(a)}^2} \cdot \frac{1}{a_{H_2O}} = \frac{K'_{дисс}(\Theta)}{a_{H_2O}} \quad (1.19)$$

Таблица 1.1

Функция $\psi(\Theta_L)$, определяющая вид концентрационной зависимости стандартной свободной энергии Гиббса адсорбции, а также выражения для коэффициента активности адсорбата, при разных типах изотерм локализованной одноцентровой адсорбции

Изотерма адсорбции	$\psi(\Theta_L)$	$\ln \gamma_{L(a)}(\Theta_L)$
Ленгмюра	0	0
Фольмера	$\Theta_L/(1-\Theta_L)$ (1.8a)	$-\ln(1-\Theta_L)$ (1.86)
Фрумкина	$-2a\Theta_L$ (1.9a)	$-a[1-(1-\Theta_L)^2]$ (1.96)
Хилла-де Бура	$-2a\Theta_L + \Theta_L/1-\Theta_L$ (1.10a)	$-a[1-(1-\Theta_L)^2] - \ln(1-\Theta_L)$ (1.106)
С вириальными коэффициентами	$\ln(1-\Theta_L) + 2\alpha\Theta_L + \frac{3}{2}\beta\Theta_L^2 + \frac{4}{3}\gamma\Theta_L^3$ (1.11a)	$(2\alpha-1)\Theta_L + \left(\frac{3\beta-2\alpha}{2}\right)\Theta_L^2 + \left(\frac{4\gamma-3\beta}{2}\right)\Theta_L^3 - \gamma\Theta_L^4$ (1.1161)
Простая вириальная	$-2\alpha\Theta_L + \ln(1-\Theta_L)$ (1.12a)	$-\left[(1+2\alpha)\Theta_L + \alpha\Theta_L^2\right]$ (1.126)
Квазилогарифмическая	$f\Theta_L + \ln \frac{(1-\Theta_L)(1-e^{-f\Theta_L})}{\Theta_L(1-e^{-f(1-\Theta_L)})}$ (1.13a)	-
Модифицированная квазилогарифмическая	$f\Theta_L + \ln \left(\frac{1-\Theta_L}{\Theta_L}\right)$ (1.14a)	$\frac{f}{2} \left[1 - (1-\Theta_L)^2\right]$ (1.146)
Логарифмическая изотерма Темкина	$\dots \cdot \gamma \Theta_L$ (1.15a)	$\frac{f}{2} \left[1 - (1-\Theta_L)^2 - \ln(1-\Theta_L)\right]$ (1.156)
Степенная изотерма Фрейндлиха	$\ln \left[(1-\Theta_L)^{\frac{m+1}{m}} / \Theta_L \right]$ (1.16a)	$\frac{(m+1)}{m} \Theta_L$ (1.166)

Здесь a – параметр аттракционного взаимодействия, f – параметр энергетической неоднородности поверхности, m – показатель степени, α , β и γ – коэффициенты.

Поскольку собственно адсорбционной является стадия (I), то $\psi_I(\Theta) = \psi(\Theta)$. Вид этой функции описывается соотношением (1.6), но при этом Θ – общее заполнение поверхности по компонентам L и L' , причем

$$\Theta = \Theta_L + 2\Theta_{L'} \quad (1.20)$$

$$\Theta + \Theta_{H_2O} = 1. \quad (1.21)$$

Следуя [21], также запишем:

$$\Theta_L = K_a(\Theta) \frac{a_L}{a_{H_2O}} (1 - \Theta) \quad (1.22)$$

$$\Theta'_L = \frac{1}{2} [K_a(\Theta) K'_{\text{дисс}}(\Theta)]^{1/2} \frac{a_L^{1/2}}{a_{H_2O}} (1 - \Theta). \quad (1.23)$$

Объединив последние выражения с учетом (1.20) и, полагая $a \approx c$, получим:

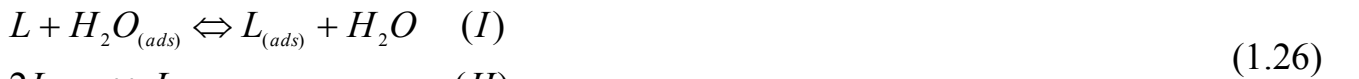
$$e^{\psi(\Theta)} \cdot \frac{\Theta}{1 - \Theta} = K_a(0) (c_L / c_{H_2O}) + [K_a(0) K'_{\text{дисс}}(0)]^{1/2} (c_L / c_{H_2O})^{1/2}, \quad (1.24)$$

где $K'_{\text{дисс}}(0) = K'_{\text{дисс}}(0) / a_{H_2O}$. Уравнение (1.24) представляет собой обобщенную изотерму, учитывающую частичную диссоциацию адсорбата. В случае его полной диссоциации, когда $K'_{\text{дисс}}(0) \gg K_a(0)$, вид (1.24) упрощается:

$$e^{\psi(\Theta)} \cdot \frac{\Theta}{1 - \Theta} = [K_a(0) K'_{\text{дисс}}(0)]^{1/2} \cdot \left(\frac{c_L}{c_{H_2O}} \right)^{1/2}. \quad (1.25)$$

Заметим, что в [22, 14] изотерма диссоциативной одноцентровой адсорбции L приводится именно в таком виде, однако с трактовкой константы равновесия как единого целого: $K'_a(0) = [K_a(0) \cdot K'_{\text{дисс}}(0)]^{1/2}$.

Эффект димеризации адсорбированного компонента L учтен в [21] следующим образом:



В этом случае:

$$\frac{X_{L(a)}}{X_{H_2O(a)}} = \frac{a_L}{a_{H_2O}} \cdot K_a(0) \frac{\gamma_{H_2O(a)}}{\gamma_{L(a)}} = \frac{a_L}{a_{H_2O}} K_a(\Theta) \quad (1.27)$$

$$\frac{X_{L_2(a)}}{X_{L(a)}^2} = K_{\text{димер}}(\Theta) = K_{\text{димер}}(0) \frac{\gamma_{L(a)}^2}{\gamma_{L_2(a)}}. \quad (1.28)$$

Если принять $\gamma_{L(a)} \approx \gamma_{L_2(a)}$, значит $K_{\text{димер}}(\Theta) \approx K_{\text{димер}}(0)$, и учесть, что $\Theta = \Theta_L + \Theta_{L_2} / 2$,

а $\Theta_L + \Theta_{L_2} / 2 + \Theta_{H_2O} = 1$, то:

$$\Theta_L = K_a(\Theta) \frac{a_L}{a_{H_2O}} (1 - \Theta) \quad (1.29)$$

$$\Theta_{L_2} = 2K_a^2(\Theta) K_{\text{дим}}(0) (1 - \Theta). \quad (1.30)$$

После сложения (1.29), (1.30) и некоторых преобразований:

$$\frac{\Theta}{1 - \Theta} = K_a(\Theta) \frac{a_L}{a_{H_2O}} + 2 \left(K_a(\Theta) \frac{a_L}{a_{H_2O}} \right)^2 \cdot K_{\text{дим}}(0) (1 - \Theta). \quad (1.31)$$

Поскольку $K_a(\Theta) = K_a(0) e^{-\psi_I(\Theta)}$; $\psi_I(\Theta) = \ln(\gamma_{L(a)} / \gamma_{H_2O(a)}) = \psi(\Theta)$, а $\gamma_L / \gamma_{H_2O} \approx 1$, то окончательная форма обобщенной изотермы с учетом димеризации адсорбата имеет вид [21]:

$$e^{\psi(\Theta)} \cdot \frac{\Theta}{1 - \Theta} = K_a(0) \frac{c_L}{c_{H_2O}} + 2 \left(\frac{c_L}{c_{H_2O}} \right)^2 \cdot K_a^2(0) K_{\text{дим}}(0) (1 - \Theta). \quad (1.32)$$

В отсутствии процесса димеризации $K_{\text{дим}}(0) \rightarrow 0$ и из (1.32) следует (1.7); при полной димеризации, когда $K_{\text{дим}}(0) \gg K_a(0)$, формула (1.32) принимает вид:

$$e^{\psi(\Theta)} \cdot \frac{\Theta}{(1 - \Theta)^2} = 2K_a^2(0) K_{\text{дим}}(0) \left(\frac{c_L}{c_{H_2O}} \right)^2. \quad (1.33)$$

Аналогичное выражение при описании процесса ленгмюровской адсорбции, когда $\psi(\Theta) = 0$, приводится в [10], причем также с общей константой равновесия $K_a''(0) = 2K_a^2(0) \cdot K_{\text{дим}}(0)$.

Конкретные формы концентрационных изотерм одноцентровой адсорбции с учетом полной диссоциации адсорбата, либо же его полной димеризации, несложно получить из (1.25) или (1.33) соответственно, используя то или иное выражение для функции $\psi(\Theta)$ из табл. 1.1.

1.1.3. Изотермы многоцентровой локализованной адсорбции

Процесс вытеснения частицей L комплекса из p молекул воды представлен в [8] следующим образом:



Согласно [21], обобщенная изотерма многоцентровой адсорбции записывается в виде:

$$e^{\psi(\Theta_L)} \cdot \frac{\Theta_L}{p(1-\Theta_L)^p} (1-\Theta_L + \frac{\Theta_L}{p})^{p-1} = \frac{c_L}{c_{H_2O}^p} e^{-\frac{\Delta G_a^0(0)}{RT}} = \frac{c_L}{c_{H_2O}^p} K_a(0). \quad (1.35)$$

В случае, когда $p = 1$, выражение (1.35) приобретает форму (1.7). В рамках адсорбционной модели Ленгмюра, когда $\psi(\Theta_L)=0$, обобщенная изотерма (1.35) представляет изотерму Бокриса-Свинкельса, а в случае реализации адсорбционной модели Фрумкина, для которой $\psi(\Theta_L) = -2a\Theta_L$, переходит в изотерму Кастенинга-Холлека [8]. Замена функции $\psi(\Theta_L)$ выражениями, приведенными в табл. 1.1 для других моделей адсорбции, также позволяет обобщить их на случай многоцентровой адсорбции.

1.1.4. Установление типа изотермы и параметров адсорбции по данным о зависимости равновесного заполнения от концентрации адсорбата

Большинство работ по изучению адсорбции поверхностно-активных веществ на металлических электродах не затрагивают эффектов возможной диссоциации или димеризации адсорбата L, а также ограничены рассмотрением одноцентровой адсорбции. В [21] предлагается проводить графический анализ зависимости $\Theta_L = \Theta_L(c_L)|_T$, полученной опытным путем, в рамках всего комплекса феноменологических моделей адсорбции с привлечением разных сценариев протекания самого элементарного акта адсорбции. Здесь, однако, следует принять во внимание, что для учета эффектов диссоциации или ассоциации адсорбата, а также многоцентровой адсорбции, более подходящим является представление исходных опытных данных в виде Θ_L, X_L -зависимости. К примеру, использование обобщенной изотермы (1.7) одноцентровой недиссоциативной адсорбции после проведения замены $c_L/c_{H_2O} \Rightarrow X_L/(1-X_L)$ приводит к выражениям восьми основных адсорбционных изотерм (табл.1.2), которые могут быть спрямлены в тех или иных критериальных координатах.

Основные концентрационные изотермы одноцентровой локализованной адсорбции без учета эффектов диссоциации и димеризации адсорбата

Изотерма адсорбции	Вид изотермы	Координаты линейаризации
Ленгмюра	$\frac{\Theta_L}{1-\Theta_L} = K_a(0) \frac{X_L}{1-X_L}$ (1.40a)	$\ln \frac{\Theta_L}{1-\Theta_L} = \ln K_a(0) + \ln \left(\frac{X_L}{1-X_L} \right)$ (1.40б)
Фольмера	$e^{\frac{\Theta_L}{1-\Theta_L}} \frac{\Theta_L}{1-\Theta_L} = K_a(0) \frac{X_L}{1-X_L}$ (1.41a)	$\frac{\Theta_L}{1-\Theta_L} = \ln K_a(0) + \ln \left[\frac{(1-\Theta_L)X_L}{\Theta_L(1-X_L)} \right]$ (1.41б)
Фрумкина	$e^{-2a\Theta_L} \frac{\Theta_L}{1-\Theta_L} = K_a(0) \frac{X_L}{1-X_L}$ (1.42a)	$\Theta_L = -\frac{\ln K_a(0)}{2a} - \frac{1}{2a} \ln \left[\frac{(1-\Theta_L)X_L}{\Theta_L(1-X_L)} \right]$ (1.42б)
Хилла-де Бура	$e^{-2a\Theta_L + \frac{\Theta_L}{1-\Theta_L}} \frac{\Theta_L}{1-\Theta_L} = K_a(0) \frac{X_L}{1-X_L}$ (1.43a)	$\Theta_L = -\frac{1}{2a} \ln K_a(0) - \frac{1}{2a} \left[-\frac{\Theta_L}{1-\Theta_L} + \ln \frac{(1-\Theta_L)X_L}{\Theta_L(1-X_L)} \right]$ (1.43б)
Простая вириальная	$e^{-2a\Theta} \Theta_L = K_a(0) \frac{X_L}{1-X_L}$ (1.44a)	$\Theta_L = -\frac{1}{2a} \ln K_a(0) - \frac{1}{2a} \ln \left[\frac{X_L}{\Theta_L(1-X_L)} \right]$ (1.44б)
Модифицир. квазилогарифм.	$e^{f\Theta_L} \frac{\Theta_L}{1-\Theta_L} = K_a(0) \frac{X_L}{1-X_L}$ (1.45a)	$\Theta_L = \frac{1}{f} \ln K_a(0) + \frac{1}{f} \ln \left[\frac{(1-\Theta_L)X_L}{\Theta_L(1-X_L)} \right]$ (1.45б)
Логарифмическая (изотерма Темкина)	$e^{f\Theta_L} = K_a(0) \frac{X_L}{1-X_L}$ (1.46a)	$\Theta_L = \frac{1}{f} \ln \left[\frac{X_L}{(1-X_L)} \right]$ (1.46б)
Степенная (изотерма Фрейндлиха)	$\frac{1}{(1-\Theta_L)^m} = K_a(0) \frac{X_L}{1-X_L}$ (1.47a)	$\ln(1-\Theta_L) = m \ln K_a(0) + m \ln \left[\frac{X_L}{1-X_L} \right]$ (1.47б)

Важно, что исходной для учета эффектов полной диссоциации является обобщенная изотерма (1.7), в которой, тем не менее, следует провести формальную замену:

$$\frac{c_L}{c_{H_2O}} \Rightarrow \left(\frac{X_L}{1-X_L} \right)^{1/2}, \quad (1.36)$$

причем теперь роль $K_a(0)$ играет $K'_a(0)$.

Семейство изотерм, учитывающих эффект полной димеризации адсорбата, также может быть получено из (1.7) после проведения замены:

$$\frac{c_L}{c_{H_2O}} \Rightarrow \left(\frac{X_L}{1-X_L} \right)^2 (1-\Theta_L), \quad (1.37)$$

однако здесь роль $K_a(0)$ играет $K''_a(0)$.

И, наконец, учет многоцентрового характера адсорбции, не осложненной диссоциацией или димеризацией, требует проведения в (1.7) следующих формальных замен:

$$\frac{c_L}{c_{H_2O}} \Rightarrow \frac{X_L}{(1 - X_L)^p} \quad (1.38)$$

$$\frac{\Theta_L}{1 - \Theta_L} \Rightarrow \frac{\Theta_L}{p(1 - \Theta_L)} \left(1 - \Theta_L + \frac{\Theta_L}{p}\right)^{p-1}. \quad (1.39)$$

Заметим, что здесь роль константы адсорбционного равновесия выполняет именно $K_a(0)$.

Таким образом, в рамках восьми основных феноменологических моделей хемосорбционного взаимодействия, различающихся видом функции $\psi(\Theta_L)$, можно получить выражения для 32 адсорбционных изотерм. Их вид различен, а значит, критериален для четырех разных адсорбционных ситуаций:

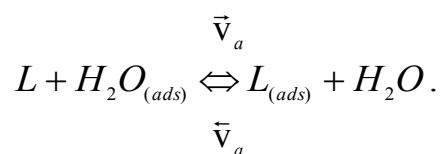
- одноцентральной недиссоциативной адсорбции;
- одноцентральной адсорбции с полной диссоциацией адсорбата;
- то же, но при полной димеризации адсорбированных частиц;
- многоцентральной адсорбции без учета эффектов диссоциации и димеризации.

Далеко не все из полученных изотерм могут быть линеаризованы в логарифмических, полулогарифмических или иных критериальных координатах; гораздо чаще спрямление Θ_L, X_L -зависимостей возможно лишь в т.н. «прямых» координатах, непосредственно отражающих форму изотермы.

1.1.5. Кинетика адсорбционного накопления

Рассмотрим, следуя [21], случай отсутствия диффузионных затруднений в растворе и конечной скорости процесса достижения адсорбционного равновесия.

При одноцентральной адсорбции, не осложненной диссоциацией или димеризацией адсорбата, можно записать:



Результирующая скорость процесса при этом: $v(t) = \bar{v}_a(t) - \bar{v}_o(t)$, а его константа равновесия $K_{равн}(\Theta_L) = \frac{a_{\neq(a)}}{a_L a_{H_2O(a)}}$. Здесь $a_{\neq(a)}$ - активность активированного адсорбционного комплекса. Согласно [21]:

$$\bar{v}_a(t) = \Gamma_a B_a \frac{a_L}{a_{H_2O}} (1 - \Theta_L(t)) e^{-\frac{\alpha \Delta G_a^0(0)}{RT}} e^{-\alpha \psi(\Theta_L)}, \quad (1.48)$$

где $B_a = \frac{kT}{h} \chi[(\gamma_{H_2O(a)}) / \gamma_{L(a)}]^\alpha e^{-\Delta \bar{G}_{\neq(a)}^0 / RT} a_{H_2O}$, а χ – трансмиссионный коэффициент.

Введем обозначение $\vec{K}_a = B_a e^{-\alpha \Delta G_a^0(0) / RT}$ и учтем, что $v_a(t) = \Gamma_a d\Theta_L(t) / dt$.

В итоге в [21] получена обобщенная кинетическая изотерма адсорбции в дифференциальной форме:

$$\frac{d\Theta_L}{dt} = \vec{K}_a \frac{a_L}{a_{H_2O}} (1 - \Theta_L) e^{-\alpha \psi(\Theta_L)}, \quad (1.49)$$

от которой несложно перейти к интегральной:

$$\int e^{-\alpha \psi(\Theta_L)} \frac{d\Theta_L}{(1 - \Theta_L)} = \vec{K}_a \frac{a_L}{a_{H_2O}} t + const. \quad (1.50)$$

Для графического анализа экспериментальных Θ_L, t -зависимостей, в общем случае, можно воспользоваться только дифференциальной формой изотермы. И лишь если адсорбция описывается моделью Ленгмюра и $\psi(\Theta_L) = 0$, можно использовать интегральную форму, при этом, согласно [21]:

$$\Theta_L(t) = 1 - \exp\left(-\vec{K}_a \frac{a_L}{a_{H_2O}} t\right). \quad (1.51)$$

Логарифмирование (1.49) с подстановкой соответствующих функций $\psi(\Theta_L)$ приводит к удобным, для графического анализа, выражениям в координатах, специфичным в различных моделях адсорбции (табл. 1.3). Теперь становится возможным не только найти формально-кинетическую константу скорости адсорбции \vec{K}_a , (c^{-1}), но и оценить параметры m , a и f ; значение коэффициента переноса α полагается равным 0,5.

Дифференциальная форма кинетических изотерм и координаты их графической линейаризации для основных моделей локализованной одноцентровой адсорбции без учета эффектов диссоциации и димеризации адсорбата

Изотерма равновесн. адсорбции	Уравнение дифференциальной кинетической изотермы	Координаты линейаризации
Ленгмюра	$\frac{d\Theta_L}{dt} = \bar{K}_a \frac{X_L}{1-X_L} (1-\Theta_L) \quad (1.52a)$	$\ln \left \frac{d\Theta_L}{dt} \right = \ln \left(\bar{K}_a \frac{X_L}{1-X_L} \right) + \ln(1-\Theta_L)$ (1.526)
Фольмера	$\frac{d\Theta_L}{dt} = \bar{K}_a \frac{X_L}{1-X_L} (1-\Theta_L) e^{-\alpha \frac{\Theta_L}{1-\Theta_L}} \quad (1.53a)$	$\ln \left \frac{d\Theta_L}{dt} \right - \ln(1-\Theta_L) = \ln \left(\bar{K}_a \frac{X_L}{1-X_L} \right) - \alpha \frac{\Theta_L}{1-\Theta_L}$ (1.536)
Фрумкина	$\frac{d\Theta_L}{dt} = \bar{K}_a \frac{X_L}{1-X_L} (1-\Theta_L) e^{2\alpha\alpha\Theta_L} \quad (1.54a)$	$\ln \left \frac{d\Theta_L}{dt} \right - \ln(1-\Theta_L) = \ln \left(\bar{K}_a \frac{X_L}{1-X_L} \right) + 2\alpha\alpha\Theta_L$ (1.546)
Хилла-де Бура	$\frac{d\Theta_L}{dt} = \bar{K}_a \frac{X_L}{1-X_L} (1-\Theta_L) e^{2\alpha\alpha\Theta_L - \alpha \frac{\Theta_L}{1-\Theta_L}} \quad (1.55a)$	$\ln \left \frac{d\Theta_L}{dt} \right - \ln(1-\Theta_L) + \alpha \frac{\Theta_L}{1-\Theta_L} = \ln \left(\bar{K}_a \frac{X_L}{1-X_L} \right) + 2\alpha\alpha\Theta_L$ (1.556)
Простая виральная	$\frac{d\Theta_L}{dt} = \bar{K}_a \frac{X_L}{1-X_L} (1-\Theta_L)^{1-\alpha} e^{2\alpha\alpha\Theta_L} \quad (1.56a)$	$\ln \left \frac{d\Theta_L}{dt} \right - (1-\alpha) \ln(1-\Theta_L) = \ln \left(\bar{K}_a \frac{X_L}{1-X_L} \right) + 2\alpha\alpha\Theta_L$ (1.566)
Модиф. квазилог.	$\frac{d\Theta_L}{dt} = \bar{K}_a \frac{X_L}{1-X_L} (1-\Theta_L) e^{-\alpha f \Theta_L} \quad (1.57a)$	$\ln \left \frac{d\Theta_L}{dt} \right - \ln(1-\Theta_L) = \ln \left(\bar{K}_a \frac{X_L}{1-X_L} \right) - \alpha f \Theta_L$ (1.576)
Логарифмич. изотерма Темкина	$\frac{d\Theta_L}{dt} = \bar{K}_a \frac{X_L}{1-X_L} (1-\Theta_L)^{1-\alpha} \Theta_L^\alpha e^{-f\Theta_L} \quad (1.58a)$	$\ln \left \frac{d\Theta_L}{dt} \right - \ln(\Theta_L^\alpha (1-\Theta_L)^{1-\alpha}) = \ln \left(\bar{K}_a \frac{X_L}{1-X_L} \right) - f\Theta_L$ (1.586)
Степенная изотерма Фрейндлиха	$\frac{d\Theta_L}{dt} = \bar{K}_a \frac{X_L}{1-X_L} (1-\Theta_L)^{1-\alpha \frac{m+1}{m}} \Theta_L^\alpha \quad (1.59a)$	$\ln \left \frac{d\Theta_L}{dt} \right - \alpha \ln \Theta_L = \ln \left(\bar{K}_a \frac{X_L}{1-X_L} \right) + \left(1 - \alpha \frac{m+1}{m} \right) \ln(1-\Theta_L)$ (1.596)

В [21] показано, что учет многоцентровой адсорбции и эффектов диссоциации/димеризации (если они установлены, например, по форме равновесной изотермы) можно произвести, принимая $a_L / a_{H_2O} \approx c_L / c_{H_2O}$ и используя аналогичные (1.36) – (1.39) замены. Итоговые выражения, однако, весьма громоздки.

1.2. Диагностические критерии установления кинетики электродной реакции в методе линейной вольтамперометрии

1.2.1. Ox, Red-реакция, осложненная адсорбцией реагентов или продуктов

Для установления природы кинетических ограничений процесса электроокисления необходимы диагностические критерии, позволяющие идентифицировать природу лимитирующей стадии электрохимической реакции, осложненной адсорбцией реагента или продукта(ов). В качестве таких критериев в методе линейной вольтамперометрии обычно [23-26] используют ток и потенциал максимума окислительно-восстановительного процесса и характер его изменения со скоростью сканирования потенциала v и концентрацией электроактивного вещества.

Теоретические основы метода ЛВА детально разработаны для случая, когда стадия перехода заряда в процессе



осложнена объемным массопереносом реагентов. Однако нередко в процессах электроокисления и адсорбции органических веществ осложняющим моментом является не массоперенос, а адсорбционное накопление на поверхности металла исходных веществ, продуктов реакции или интермедиатов. В случае, когда превращение (1.60) на энергетически однородной электродной поверхности (модель Ленгмюра) сопровождается недиссоциативной адсорбцией Ox- или Red- формы, число адсорбционных центров, занимаемых частицей адсорбата, равно единице, а потенциал электрода линейно меняется во времени:

$$E(t) = E(0) \pm vt, \quad (1.61)$$

теория предсказывает появление характерного пика тока как на анодной, так и катодной ветви $i, E(t)$ -зависимости. Плотность фарадеевского тока в анодном максимуме i_a^m и потенциал пика E_a^m связаны с v критериальными для данной модели соотношениями [26-32]:

$$i_a^m = C_1 v \quad (1.62)$$

$$E_a^m = C_2 + C_3 \lg v, \quad (1.63)$$

где C_1 , C_2 и C_3 – постоянные. При этом постоянная C_3 не равна, или напротив, равна нулю соответственно при кинетически необратимом и квазиравновесном протекании стадии разряда/ионизации.

Представленная модель, однако, является крайне упрощенной. Наличие структурных несовершенств поверхности электрода, как и аттракционное взаимодействие частиц адсорбата, приводит к появлению зависимости стандартной свободной энергии Гиббса ΔG^0 адсорбции от степени заполнения поверхности Θ реагентом; последний может занимать, в общем случае, несколько адсорбционных центров.

В [21] развита теория метода линейной вольтамперометрии применительно к гетерогенной Ох, Red–реакции, сопровождаемой недиссоциативной адсорбцией реагента (или продукта) при произвольной форме зависимости стандартной свободной энергии Гиббса адсорбции от степени заполнения поверхности электрода. В работах [28, 32] показано, что основные критериальные соотношения метода линейной хроновольтамперометрии инвариантны к выбору изотермы адсорбции и выполняются при любом количестве центров адсорбции p , занимаемых частицей Ох- или Red– формы на поверхности электрода. Полученные из этих соотношений дифференциальные критериальные параметры метода ЛВА для гетерогенного Ох, Red–процесса, осложненного недиссоциативной адсорбцией реагентов по изотерме общего вида с «захватом» произвольного числа адсорбционных центров, представлены в табл.1.4. Видно, что критерием квазиравновесности стадии разряда/ионизации служит отсутствие зависимости потенциала анодного максимума E_a^m от скорости сканирования потенциала. Дополнительным критерием является величина наклона $E_a^m, \lg i_a^m$ - зависимости. Когда $n=1$, данный параметр при 298К составляет 0,059В. В [21] подчеркивается, что вне зависимости от типа изотермы, которой подчиняется адсорбция компонента, следует ожидать линеаризации именно этой зависимости, а не собственно вольтамперограммы в координатах E - $\lg i$, полученной при постоянной скорости сканирования потенциала. Последнее

обусловлено тем, что Θ существенно зависит от потенциала электрода, тогда как Θ^m является постоянным параметром, хотя и разным при разных v .

Таблица 1.4

Критериальные параметры метода ЛВА, полученные в условиях постоянства активностей Ох- либо Red-форм при 298 К, $\beta = 0,5$ и $n = 1$.

Адсорбционная форма	Стадия перехода заряда	Параметр		
		$\frac{d \lg i_a^m}{d \lg v}$	$\frac{dE_a^m}{d \lg v}, \text{В}$	$\frac{dE_a^m}{d \lg i_a^m}, \text{В}$
Ох	Необратима	1	0,118	0,118
	Квазиравновесна	1	0	0,059
Red	Необратима	1	0,118	0,118
	Квазиравновесна	1	0	0,059

С использованием моделей адсорбции Ленгмюра и Темкина в [21] проведен анализ концентрационной зависимости пикового тока и потенциала максимума. В табл. 1.5 и 1.6 представлены данные для наиболее простой ситуации, когда $p=1$. Из их рассмотрения следует, что когда стадия разряда/ионизации квазиравновесна, значения i_a^m нечувствительны к тому, адсорбция какой частицы (Ох или Red) сопровождает процесс переноса заряда. Напротив, при необратимости стадии разряда/ионизации ток максимума i_a^m уже по-разному реагирует на изменение активности (концентрации) Ох- и Red-форм. Помимо этого, выявлено влияние объемных концентраций реагентов на параметр E_a^m , что также может быть использовано при установлении природы адсорбирующейся частицы.

Более наглядно роль концентрационного фактора отражена во вспомогательных параметрах метода ЛВА. Их сводка дана в табл. 1.7.

Также в [21] отмечено, что если стадия переноса заряда не является квазиравновесной, то характер влияния $a_{\text{Ох}}$ и a_{Red} на E_a^m может быть более сложным, чем это отражено в табл. 1.6 и 1.7, особенно в случае, когда Ох- или Red- форма (либо обе) являются ионными.

Выражения для тока i_a^m в максимуме анодной хроновольтамперограммы Ох, Red-процесса с адсорбцией одного из реагентов

Адс. форма	Стадия перехода заряда	$\psi(\Theta_L)$	i_a^m	
Ох	Необратима	0	$q_{mon} \frac{\beta n F \nu}{RT e (1 + K_{Ox}(0) a_{Ox} / a_{H_2O})}$	
		$f \cdot \Theta_{Ox}$	$q_{mon} \frac{\beta n F \nu}{RT} \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\beta f} ; \\ \left[1 - \frac{1}{f} \ln(K_{Ox}(0) a_{Ox} / a_{H_2O}) \right] ; \end{array} \right. \begin{array}{l} (\beta f (1 - \Theta_{Ox}^m) \gg 1) \\ (\beta f (1 - \Theta_{Ox}^m) \ll 1) \end{array}$	
	Квази-равновесна	0	$q_{mon} \frac{n F \nu}{4RT}$	
		$f \cdot \Theta_{Ox}$	$q_{mon} \frac{n F \nu}{RT(4 + f)}$	
	Red	Необратима	0	$q_{mon} \frac{\beta n F \nu}{RT e} \frac{K_{Red}(0) a_{Red} / a_{H_2O}}{(1 + K_{Red}(0) a_{Red} / a_{H_2O})}$
			$f \cdot \Theta_{Red}$	$q_{mon} \frac{\beta n F \nu}{RT} \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\beta f} ; \\ \left[\frac{1}{f} \ln(K_{Red}(0) a_{Red} / a_{H_2O}) \right] ; \end{array} \right. \begin{array}{l} (\beta f (\Theta_{Red}^m) \gg 1) \\ (\beta f (\Theta_{Red}^m) \ll 1) \end{array}$
Квази-равновесна		0	$q_{mon} \frac{n F \nu}{4RT}$	
		$f \cdot \Theta_{Red}$	$q_{mon} \frac{n F \nu}{RT(4 + f)}$	

Здесь Θ_{Ox}^m и Θ_{Red}^m отвечают степени заполнения поверхности электрода Ох- или Red-формой при потенциале максимума; $q_{mon} = nF\Gamma$ - заряд, отвечающий монослойному заполнению поверхности адсорбатом; e – основание натурального логарифма

Выражения для потенциала E_a^m максимума анодной хроновольтамперограммы
 Ox, Red – процесса с адсорбцией одного из реагентов

Адс. форма	Стадия пере- хода заряда	$\psi(\Theta_L)$	E_a^m
Ox	Необратима	0	$\frac{RT}{\beta nF} \ln \left[\frac{q_{mon} \beta v}{RT \bar{k} K_{Ox}(0) (a_{Red}/a_{H_2O})} \right]$
		$f \cdot \Theta_{Ox}$	$\frac{RT}{\beta nF} \ln \left[\frac{q_{mon} \beta v (a_{Ox}/a_{H_2O})^\beta}{RT \bar{k} (a_{Red}/a_{H_2O})} \right]$
	Квази- равновесна	0	$\frac{RT}{\beta nF} \ln \left[\frac{1}{K_{Ox} (a_{Red}/a_{H_2O})} \right]$
		$f \cdot \Theta_{Ox}$	$\frac{RT}{\beta nF} \ln \left[\frac{e^{f/2}}{K_{Ox} (a_{Red}/a_{H_2O})} \right]$
Red	Необратима	0	$\frac{RT}{\beta nF} \ln \left[\frac{q_{mon} \beta v}{RT \vec{k} (K_{Red}(0))^\beta} \right]$
		$f \cdot \Theta_{Red}$	$\frac{RT}{\beta nF} \ln \left[\frac{q_{mon} \beta f v}{RT \vec{k} (K_{Red}(0))^{2\beta} (a_{Red}/a_{H_2O})^\beta} \right]$
	Квази- равновесна	0	$\frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{(a_{Ox}/a_{H_2O})}{K_{Red}} \right]$
		$f \cdot \Theta_{Red}$	$\frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{(a_{Ox}/a_{H_2O}) e^{-f/2}}{K_{Red}} \right]$

Здесь \bar{k} и \vec{k} - кажущиеся формально-кинетические константы скорости, K_{Ox} и K_{Red} - константы соответствующего адсорбционного равновесия.

В этом случае изменение концентрации реагента способно воздействовать на E_a^m не только непосредственно, но и косвенно через изменение величины скачка внутреннего электрического потенциала между внешней плоскостью Гельмгольца и объемом раствора – $\Delta\varphi_{ОНР}$, и соответственно, константы скорости \bar{k} . Данное обстоятельство, по сути, является отражением двойнослойных эффектов в хроновольтамперометрии.

Влияние концентрации реагентов на параметры пика вольтамперограммы
Ox, Red–процесса при $\beta = 0,5$ и $n = 1$.

Адс. форма	Стадия перехода заряда	$\psi(\Theta_L)$	Параметр			
			$\frac{d \lg i_a^m}{d \lg a_{Ox}}$	$\frac{d \lg i_a^m}{d \lg a_{Red}}$	$\frac{dE_a^m}{d \lg a_{Ox}}$	$\frac{dE_a^m}{d \lg a_{Red}}$
Ox	Необратима	0	< 0	0	0	-0,118
		$f \cdot \Theta_{Ox}$	$< 0^*$		0,059	
	Квазиравновесна	0	0	0	0	-0,059
		$f \cdot \Theta_{Ox}$				
Red	Необратима	0	0	> 0	0	0
		$f \cdot \Theta_{Red}$		$> 0^{**}$		-0,059
	Квазиравновесна	0	0	0	0,059	0
		$f \cdot \Theta_{Red}$				

*) Близко к нулю, если $\beta f (1 - \Theta_{Ox}^m) \gg 1$

**) Близко к нулю, если $\beta f \Theta_{Red}^m \gg 1$

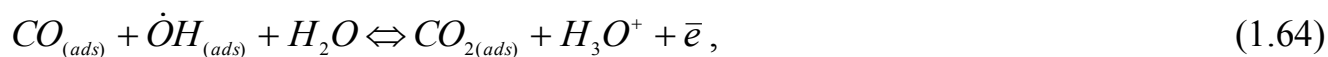
1.3 Адсорбированный кислород и его роль в электрокаталитических реакциях на Au-электроде

1.3.1. Электрокатализ на золоте – преимущества и недостатки

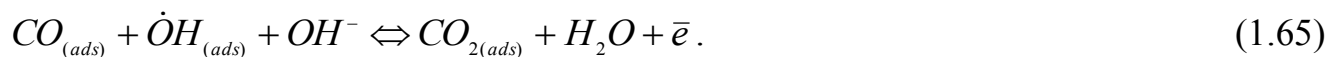
Золото является чрезвычайно перспективным электродным материалом в электрокатализе, который лишен ряда недостатков, присущих металлам платиновой группы. Однако интерес к его использованию возник лишь в последние десятилетия, а каталитические возможности раскрыты далеко не полностью. Действительно, большинство традиционных каталитических реакций идет через стадию хемосорбции исходных веществ и (или) интермедиатов. Поскольку d-орбиталь золота, обычно ответственная за хемосорбционную связь, полностью заполнена [33], то его адсорбционная активность, прежде всего по атомарному водороду, крайне мала [34, 35]. Поэтому при создании топливных элементов на спиртах, прежде всего на метаноле, главное внимание было уделено платине и ее сплавам

[36-40]. К сожалению, анодный процесс с участием подавляющего большинства C_1 -, C_2 - и C_3 -соединений в кислой среде сопровождается накоплением как линейной, так и мостиковой формы CO, являющихся сильным электрокаталитическим ядом, что характерно не только для Pt [41-56], но и Ru [52, 57, 58], Os [59], Re, Pd [58], W [58], Mo [60], а также Sn [47, 52, 58, 61, 62] и In [62]. В то же время золото проявляет толерантность к адсорбционному накоплению CO, особенно в щелочных средах [36, 63-71]. Это обусловлено тем, что в отличие от платины и платиноидов, золото характеризуется широкой областью потенциалов адсорбции атомарного кислорода, прежде всего в форме монадикала $\dot{C}O$; данный вопрос далее будет детально обсуждаться.

Полагают [68-70], что удаление CO с поверхности золота осуществляется по механизму Ленгмюра-Хиншельвуда, причем в кислых средах реакция имеет вид:



а в щелочных:



Оба процесса являются многостадийными и протекают, по мнению [68], через образование адсорбированного радикала $\dot{C}OOH_{(ads)}$. Отмечено, [72], что даже в щелочном растворе образование $\dot{O}H_{(ads)}$ на платине сильно заторможено и становится заметным только при $E \geq 0,60V$, накладываясь на реакцию анодного выделения молекулярного кислорода; тогда как на золоте эти процессы заметно разнесены по потенциалам протекания.

Благодаря практически полному отсутствию монооксида углерода на поверхности, возник серьезный интерес к использованию золота в качестве анода прямого метанольного топливного элемента [64, 73-79], а также низкотемпературных щелочных топливных элементов на основе иных органических соединений: 1,3-пропанола [80], н-пропанола [81,82], бензилового [83] и этилового спирта [84,85], этиленгликоля [86], а также альдегидов [87-89], и формиата [90]. Немаловажно, что для щелочных топливных элементов гораздо менее выражена проблема кроссовера OH^- в сравнении с H [66].

Из-за высокой склонности к накоплению кислорода золото широко используется как катод водородно-кислородного топливного элемента [69, 91], а уникальная химическая стойкость в некомплексообразующих средах делает его очень удобным электродным материалом при электроокислении гидразина [92], н-пропанола [93], глюкозы [94], этанола [95], 4-аминотиофенола [96], аскорбиновой и муравьиной кислот [97], этиламина [98], гидроксиламина [99], 1,3-пропандиола [100], аминокислот [101-105], а также иных органических и неорганических соединений [106].

Помимо традиционного использования различных типов золотых электродов в амперометрических *in vivo* и *in vitro* глюкосенсорах [94, 107], в системах анализа лекарственных препаратов [108] и медицине [109], в последние годы наметились и иные области применения золота: создание биотопливных элементов [73, 107], получение супергидрофобизированных проводящих поверхностей [76,], датчиков для безэнзимных амперометрических биосенсорных устройств различных типов [107, 109, 110], анодов для *in situ* рамановских спектрометров [73, 111-118] и иных фотоэлектрохимических устройств [112-117]. Реакции золота в щелочных средах в присутствии сильных комплексообразователей, прежде всего CN^- , лежат в основе технологий его экстракционного извлечения из руд [119, 104].

Основные электрохимические исследования выполнены на компактном поликристаллическом золоте [64, 66, 85, 86, 90, 95, 98-100, 103-105, 119-149], но используются и пленочные электроды из электрохимически (химически) осажденного или вакуумно-распыленного золота [73, 83, 102, 150, 151]. Для прецизионных измерений на хорошо аттестованных кристаллических поверхностях применяют различные, главным образом низкоиндексные монокристаллические грани Au(100), Au(110) и Au(111) [63, 64, 68-70, 94, 101, 152-158]. Особое внимание в электрокатализе в последнее время привлекают различные микро- и наноструктуры золота в форме наночастиц [91, 92, 97, 111, 159-161], их различных конгломератов – «цветоподобных» [71, 96, 111, 118] и «малиноподобных» [162] (по терминологии авторов), нанопроволок и нанотрубок [162]. Используются также нано-

пористые 2D- и 3D-структуры, полученные селективным растворением серебра из Ag,Au-сплавов, полученных осаждением по методу Ленгмюра-Блоджетта [107].

Установлено, что электрохимические процессы на золоте как в кислых, так и щелочных средах, весьма чувствительны к кристаллическому строению поверхности, ее структуре и морфологическому состоянию. К примеру, грань Au(100) является самой активной в реакции катодного восстановления кислорода [69], а скорость анодного окисления CO снижается в ряду Au(110)>Au(100)>Au(111). Электроокисление метанола, аскорбиновой кислоты и 2-тиоурацила на наночастицах золота, анодная деструкция CH₃OH и NH₂CH₂COOH на Au-нанопленках протекает с большей скоростью, чем на компактном золоте [71, 73, 97, 102, 111], которое более устойчиво к растворению, чем его наночастицы [161].

Нанопористое золото каталитически более активно при электроокислении глюкозы [163] и электровосстановлении H₂O₂ [107], чем бездефектное. Более того, в [71, 118] выявлен эффект зависимости скорости электрокаталитической реакции окисления метанола не только от размера наночастиц золота, но и от их формы. В то же время в [90] показано, что окисление CO и HCOOH на гладком золоте крайне слабо зависит от природы монокристаллической грани, а также перехода к нанодисперсным пленкам. Не исключено, что определенная рассогласованность данных обусловлена разным подходом к оценке скорости реакции, требующей учета величины истинной площади поверхности и полного устранения диффузионных ограничений. Однако если учесть, что электроокисление метанола и аскорбиновой кислоты на наночастицах золота [71, 97], как и растворение самих наночастиц Au [161], идет при заметно более отрицательных потенциалах в сравнении с компактным золотом, то можно считать существование структурно- и размернозависимых эффектов электрокатализа на Au-электроде установленным.

1.3.2. Методы изучения электрохимических процессов на золоте

Характерной особенностью проведения подобных исследований является сочетание электрохимических и спектроскопических методов, зачастую дополненное контролем состояния поверхности физическими средствами диагностики.

Среди электрохимических доминирующим является метод ЛВА с различными вариациями предварительной электрохимической подготовки поверхности, разным начальным и конечным потенциалами сканирования и изменением скорости сканирования в широких пределах. В отдельных работах максимальное значение v достигало 50 [129], 100 [125, 164] и даже 1000 В/с [104]; последнее требовало специальной импульсной техники, осциллографии и особых методов учета токов заряжения двойного слоя.

Снятию вольтамперограмм обычно предшествует этап быстрой многоциклового поляризации между потенциалами выделения водорода и кислорода, которые зависят от pH среды и анионного состава. К примеру, для сульфатных растворов с $c_{OH^-} = 0,01 \div 1,0M$ граничные потенциалы предполяризации составляли -0,82 и +0,70В. В исследованиях с монокристаллическими Au-электродами для предотвращения реконструкции грани в [134] ограничились лишь катодной предполяризацией при $E = -0,95V$. В [97, 132, 138, 139, 165] снятие вольтамперограмм сопровождалось измерением пропущенного электрического заряда, а в [101, 127, 161] – кварцевым микровзвешиванием золотого электрода.

Помимо (или вместо) ЛВА, в работах по изучению электрокатализа и адсорбции на Au-электродах была использована потенциостатическая хроноамперометрия [64, 85, 138, 141] и гальваностатическая потенциометрия [141, 146]; проведены также измерения емкости межфазной границы на фиксированной частоте [63, 135, 139, 141, 155]. Однако, в последние годы, все большее распространение получает метод электрохимической импедансной спектроскопии (EIS) [64, 123, 131, 150, 165], позволяющий получать как двойнослойную, так и кинетическую информацию, а также проследить за процессом адсорбционного накопления.

Среди спектроскопических *in situ* методов анализа продуктов и интермедиатов электродных реакций и хемосорбционных процессов на золоте доминирует метод разностной нормализованной межфазной инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием сигнала (SNI FTIRS) [69, 85, 86, 94, 101, 102, 133, 152]: более употребительна короткая аббревиатура FTIR. Весьма близок по своим физическим свойствам метод отражательной абсорбционной ИК-спектроскопии

(IRAS) [70] или поверхностно-стимулированной абсорбционной ИК-спектроскопии (SEIRAS) [158]. При этом во всех случаях абсорбционные спектры, последовательно получаемые при разных электродных потенциалах, представляются в нормализованной форме, в виде отношения $R(E)/R(E_0)$ либо $[R(E) - R(E_0)]/R(E_0)$, где $R(E)$ – интенсивность сигнала при потенциале E , а $R(E_0)$ – то же, но при произвольно выбранном потенциале E_0 . Как правило, в качестве E_0 используется потенциал, при котором адсорбционные и электрохимические процессы с участием изучаемого вещества на электроде исключены. Крайне эффективным оказалось использование, наряду с неразложенным, s- и p-составляющих поляризованного света [70, 165].

Помимо ИК, в исследованиях процессов на золотом электроде достаточно широко используется *in situ* метод поверхностно-стимулированной рамановской спектроскопии (SERS). Он базируется на эффекте частичного комбинационного рассеяния света на нанодиспергированной поверхности и также использует модуляцию интенсивности оптического сигнала электродным потенциалом. Менее распространены иные оптические *in situ* методы: эллипсометрия [144], ультрафиолетовая спектроскопия (UVS) [71], рассеивание рентгеновского излучения (SXS) [69] и нормальная дифференциальная отражательная спектроскопия [99]. Ряд важных результатов, касающихся состояния межфазной границы золота с водным раствором, получен методом измерения контактного электросопротивления (CER) [92, 166, 122, 124, 167], обладающим достаточно высокой чувствительностью к адсорбции ионов и образованию первичных оксидов на IV-металлах, а также *in situ* сканирующей туннельной микроскопией (STM) [157] и сканирующей электронной микроскопией (SEM) [73]. Для уточнения микроскопической картины адсорбционных явлений привлекаются данные изотопного $H^+ \leftrightarrow D^+$ - эффекта [95, 168] и квантово-химических расчетов, обычно выполняемых методами теории функционала плотности (DFT) [90, 169].

Уникальными возможностями обладает метод прямого измерения межфазных напряжений с использованием *in situ* экстенсиметра, обладающего чувствительностью по удлинению тонкой золотой проволоки на уровне $\sim 10^{-7}$ [136, 143].

Наличие линейной взаимосвязи между межфазным натяжением, отождествляемым с поверхностной свободной энергией, и относительным удлинением при невысоких нагрузках позволяет снимать электрокапиллярные кривые твердого металла в функции электродного потенциала и определять, тем самым, потенциал нулевого свободного (точнее полного) заряда Au-электрода.

подавляющее большинство электрохимических исследований на золоте выполнено с неподвижным рабочим электродом. Для выявления роли гидродинамического режима в кинетике электрокаталитических превращений обычно используется вращающийся дисковый электрод (ВДЭ) [64, 66, 91, 94, 105, 170], а при установлении природы промежуточных продуктов окисления, к примеру, спиртов, используется метод вращающегося дискового Au-электрода с кольцом (ВДЭсК) [69, 98, 103].

1.3.3. Линейная анодная вольтамперометрия золота в щелочных средах: экспериментальные данные

Форма анодной ветви циклической вольтамперограммы золота, снятой в щелочном растворе, достаточно сложна и характеризуется наличием от одного до шести пиков, отвечающих протеканию адсорбционных процессов и образованию различных фазовых соединений. Катодная ветвь вольтамперограммы обычно коррелирует анодной и обсуждаться нами не будет.

Общее число и взаимное расположение пиков на анодной $i, E(t)$ -зависимости определяется несколькими факторами: строением поверхности электрода (поли- или монокристалл), значением начального (E^i) и конечного (E^f) потенциалов сканирования, скоростью v линейного изменения электродного потенциала, исходной концентрацией OH^- -ионов в растворе, а также чувствительностью токорегистрирующего устройства.

Так, образование фазового оксида Au(III) обычно происходит при высоких анодных потенциалах, предшествующих потенциалу начала выделения кислорода, причем скорость сканирования должна быть невелика. При этих условиях четко фиксируется один [86, 127, 130], реже два основных пика [121, 128, 149, 165, 171], а анодные токи достаточно высоки. Напротив, если сканирование потенциа-

ла начинается с достаточно отрицательных значений E^i и осуществляется с высокой скоростью, то обычно фиксируется три [64, 73, 85, 94, 153, 102, 126, 138, 134], четыре [154, 156], а иногда два-три [101, 172] или три-четыре пика [63], большая часть из которых, по мнению авторов, относится к различным адсорбционным состояниям кислорода. Различие в числе анодных пиков, при прочих равных условиях, может быть связано с кристаллическим строением поверхности: на Au (111) и Au(311) наблюдаются три пика, тогда как на Au (110) – четыре [63], а также ее структурным состоянием: нанопленка – три пика [102], поликристаллическое компактное золото – два [171], Au (111) – три пика, Au_{poly} – два [101].

Последовательное расширение области потенциалов сканирования и, особенно, рост v способствует увеличению числа анодных максимумов до четырех [69, 120], пяти [129] и даже шести [132]. К примеру, в области потенциалов от -0,50 до 0,10В на вольтамперограмме электрода из поликристаллического золота выявляется два пика, при $E^f = 0,37-0,38В$ – три, а по мере роста E^f до 0,64В – уже четыре; слабый пятый пик проявляется лишь при очень высокой скорости сканирования [129].

Одной из основных проблем вольтамперометрии золота является ранжирование пиков по процессам, ответственным за появление того или иного максимума. Для установления природы анодного пика во многих работах используются данные о характере влияния v и c_{OH^-} на максимальный пиковый ток i_a^m и потенциал максимума E_a^m , что позволяет определить четыре важных диагностических критерия: $\partial \lg i_a^m / \partial \lg v$; $\partial \lg i_a^m / \partial \lg c_{OH^-}$; $\partial E_a^m / \partial \lg v$ и $\partial E_a^m / \partial \lg c_{OH^-}$. Из их сопоставления с теоретическими значениями, полученными альтернативно-кинетическим моделированием (см. п. 1.2), можно вынести заключение, конечно сугубо предварительное, об адсорбционной или кинетической природе максимума на вольтамперограмме, а также о степени обратимости стадии электродной реакции. Соответствующие данные в литературе, к сожалению, как правило, обрывочны, касаются не всех выделенных пиков на $i, E(t)$ -зависимости и зачастую ограничены анализом роли лишь одного экспериментального параметра. Так, в [128] внима-

ние сосредоточено на узкой области потенциалов, предшествующих началу процесса выделения кислорода. На анодной вольтамперограмме $\text{Au}_{\text{poly}} - \text{ВДЭ}$ в 1,0М NaOH выявлено два основных пика, при этом $i_{Ia}^m \sim v$, а $i_{IIa}^m \sim v^{1/2}$, но лишь при достаточно высоких скоростях сканирования¹. Влияние v на E_{Ia}^m не обсуждается, но $dE_{IIa}^m / d \lg v \leq 0$. Параметр $\partial E_{IIa}^m / d \lg c_{\text{OH}^-} \approx 0$; для пика I_a соответствующие данные не приведены. Авторы полагают, что первый пик имеет адсорбционную природу, а второй обусловлен затруднениями диффузионного проникновения катионов золота сквозь оксид Au_2O_3 .

Примерно в той же области потенциалов авторы [126] выделили уже по три пика, как на анодной, так и на катодной ветви вольтамперограммы, при этом все три пиковых анодных тока пропорциональны v . Данные о роли c_{OH^-} отсутствуют, как и о влиянии v на E_{IIa}^m и E_{IIIa}^m , но параметр $\partial E_{IIIa}^m / d \lg v > 0$. Основываясь на этих данных, а также результатах циклической анодно/катодной хронокулонометрии, согласно которым $(Q_{Ia} / Q_{Ic}) \approx 1$; $(Q_{IIa} / Q_{IIc}) > 1$ и $(Q_{IIIa} / Q_{IIIc}) > 1$, в [126] делается вывод, что пик I_a связан с обратимой адсорбцией OH^- , возможно сопровождаемой частичным или полным переносом заряда, а пик II_a – с кинетически необратимым образованием 2D-фазы типа AuOH , либо монослоя смешанных оксидов $\text{AuOH}/\text{Au}(\text{OH})_3$.

В области потенциалов, предшествующей образованию фазовых оксидов золота, в работе [134] также выявлено три анодных пика, но лишь при $v > 1$ В/с. Установлено, что токи i_{Ia}^m , i_{IIa}^m и i_{IIIa}^m пропорциональны v , параметр $dE_{Ia}^m / d \lg v = 0,053\text{В}$, а E_{IIa}^m и E_{IIIa}^m не зависят от скорости сканирования потенциала. Следуя [173], авторы связывают пик I_a с активационно-контролируемой адсорбцией OH^- , а пики II_a и III_a – с этим же процессом, но протекающим квазиравновесно. Приведены, хотя и никак не интерпретированы, данные о параметре $dE_a^m / d \lg c_{\text{OH}^-} = -0,061$ (I_a); $-0,058$ (II_a) и $-0,082\text{В}$ (III_a), при этом сами зависимости

¹ Здесь и повсюду далее номер пика обозначается римской цифрой с индексом а – анодный или с – катодный

E_a^m от $\lg c_{\text{OH}^-}$ скорее имеют s-образный вид. Высказано предположение, что все три адсорбционных пика обусловлены одним и тем же процессом – адсорбцией OH^- с полным переносом заряда и образованием $\text{Au}-\dot{\text{O}}\text{H}_{(\text{ads})}$. Достаточно заметная разница в потенциалах пиков I_a , II_a и III_a на Au_{poly} связана, по мнению авторов, с различной работой выхода электрона на базовых гранях $\text{Au}(100)$, $\text{Au}(110)$ и $\text{Au}(111)$, примерно в равном соотношении представленных на поверхности поликристаллического электрода, либо различием в адсорбционных позициях $\dot{\text{O}}\text{H}$ на этих гранях.

Три достаточно четких, предположительно адсорбционных, пика в т.н. «двойнослойной» области потенциалов обнаружены и на анодных вольтамперограммах в системе $\text{Au}_{\text{poly}}|\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$ при $v=0,02\text{В/с}$ [64], причем для всех пиков $Q_a^m / Q_c^m = 1$.

В [134] показано, что появлению какого-то фазового оксида золота при $E > 0,55\text{В}$ на Au_{poly} в $1,0\text{М}$ КОН отвечает пик IV_a , однако теперь $i_{\text{IV}_a} \sim v^{1/2}$, указывая на важную роль диффузионных процессов. Заметим, что вплоть до $E \leq 0,95\text{В}$ каких-либо следов анодного растворения золота даже за 29 часов поляризации в [134] не обнаружено.

Вывод о существенной роли эффекта кристаллографической ориентации подложки сделан в [63] в ходе изучения адсорбции OH^- на $\text{Au}(111)$, $\text{Au}(311)$ и $\text{Au}(100)$. Даже при $v=0,05\text{В/с}$ выявлено по два-три пика тока на анодных ветвях вольтамперограммы, причем для всех пиков $d \lg i_a^m / d \lg c_{\text{OH}^-} > 0$, а $dE_a^m / d \lg c_{\text{OH}^-} < 0$. Тот факт, что не только число максимумов тока, но и их положение на различных монокристаллических гранях разнятся, не позволяет, в отличие от [134], приписать их адсорбции одной и той же частицы. Скорее речь должна идти о различных формах адсорбированного кислорода, сложным образом меняющихся с потенциалом. Отметим, однако, что какие-либо доказательства адсорбционной природы изучаемых пиков в системе $\text{Au}_{\text{hkl}}|\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})$ в [63] не получены. Здесь следует подчеркнуть, что авторы [94], основываясь на данных вольтамперометрических измерений на $\text{Au}(100)$, $\text{Au}(110)$ и $\text{Au}(111)$ –электродах в фосфатном буферном рас-

творе, приходят к прямо противоположному выводу: значения потенциалов трех основных анодных пиков почти не зависят от природы монокристаллической грани.

Суммируя изложенное, можно предположить, что достаточно большое число максимумов на анодной $i, E(t)$ -зависимости поликристаллического золотого электрода, выявляемое при высоких значениях v в области потенциалов, предшествующей появлению фазовых оксидов золота, прежде всего, связано с различием в природе адсорбата. Не исключено, однако, «расщепление» каждого пика на составляющие, отвечающие вкладу разных граней золота.

Принципиально важный результат получен в [156] в ходе измерений на Au(111) –электроде: вольтамперограммы золота как в щелочной (0,5М КОН), так и в кислой среде (0,5М HClO₄) содержат по четыре основных пика, расположенных схожим образом друг относительно друга. Тем не менее, $i, E(t)$ -кривые для щелочной среды в целом лежат примерно на 0,90В отрицательнее. Это заметно превышает разницу в 0,68В в равновесных потенциалах различных электродных процессов с участием кислорода и связано, скорее всего, с наличием кинетических затруднений адсорбции. Последнее позволяет считать, что протекающие на золоте при потенциалах соответствующих пиков процессы в щелочной и кислой средах одни и те же, однако источником кислорода для них в первом случае является ион OH⁻, а во втором – молекула H₂O.

1.3.4. Адсорбция кислорода на золоте: роль потенциала, рН и состояния поверхности

Хотя золото считается достаточно слабым адсорбентом, наличие на его поверхности в щелочных, нейтральных и даже кислых водных средах адсорбционных, а также субмонослойных и полимонослойных фазовых соединений кислорода, играющих важную, а возможно и ключевую, роль в электрокаталитических реакциях на Au-электроде¹, установлено давно. Уже в ранних работах [174, 175] указывалось на многообразие форм адсорбированного золотом кислорода. А в [125, 164] методом коротких треугольных и трапецеидальных импульсов доста-

¹ Данная проблема более детально будет обсуждаться далее.

точно убедительно показано, что, по крайней мере, ряд этих форм весьма нестабилен. Менее прочно связанный с поверхностью кислород за время $\sim 0,1$ с переходит в прочно связанный, но лишь при достаточно высоких потенциалах электрода в кислой среде.

В щелочных растворах единственным источником появления кислорода на поверхности Au является OH^- -ион, адсорбция которого большинством авторов трактуется как специфическая [63, 85, 94, 95, 100, 105, 120, 124, 128, 129, 135, 138, 140, 141, 143, 144, 147, 172]. Весьма детально этот вопрос рассматривался в цикле работ [123, 176, 177], в которых показано, что хемосорбционная активность OH^- -иона на золоте даже выше, чем Cl^- -ионов [164, 178] и гораздо более выражена, чем у ClO_4^- -ионов [127]. Для базисных граней монокристалла Au это подтверждено также DFT-расчетами [179, 180]. Тем не менее, в отдельных работах, OH^- -ион считается поверхностно инактивным на золоте [181], подобно ртути [182].

Область потенциалов специфической адсорбции OH^- на Au достаточно широкая: $-0,166 \div 0,594$ В [165], $-0,60 \div 0,60$ В [135], $-0,55 \div 0,45$ В [144] и $> -0,60$ В [122], а по данным [133] хемосорбция гидроксил-иона начинается сразу вслед за областью потенциалов выделения водорода. По всей видимости, именно наличие хемосорбированного кислорода приводит к большому разбросу значений потенциалов нулевого заряда $E_{q=0}$ золота и его зависимости от рН. Так, в щелочных средах значения $E_{q=0}$ составляют $-0,60$ [183, 184], $-0,42$ [155, 178], $-0,25$ [135], $-0,10$ [137], $-0,20$ [136], $-0,50$ [98] и $-0,35$ В [169]; в близких к нейтральным – $0,09$ В [136], а в кислых – $0,25$ [185], $0,20$ [155] и $0,30$ В [137].

Данные о зависимости $E_{q=0}$ золота от рН, в целом, довольно противоречивы. Так, пока поверхность золота не покрыта фазовым оксидом, значение $dE_{q=0} / dpH \approx 0$ в области рН $0 \div 14$ [63]. Однако в [142] установлено: $dE_{q=0} / dpH \approx 0$ лишь при $pH \leq 8$, а в слабощелочных и щелочных растворах имеет место разблагораживание п.н.з. с ростом кислотности. Таким образом, потенциал, измеренный в минимуме зависимости межфазной емкости Au-электрода от потенциала, фактически является потенциалом нулевого полного, а не свободного заряда поверхности; на это обстоятельство указано и в [135].

Тот факт, что значения $E_{q=0}$, измеренные в [136] на Au в водных растворах КОН и $N(CH_3)_4OH$, практически одинаковы, подтверждает – специфической адсорбционной активностью обладают именно анионы OH^- . На определяющую роль хемосорбированного кислорода в значениях потенциалов полного нулевого заряда золота также указывает близость в разнице значений $E_{q=0}$ на Au(100) и Au(110) с соответствующей разницей потенциалов пиков адсорбции [155].

Отдельным, чрезвычайно важным и мало изученным вопросом в электрохимии золота является состояние воды на поверхности электрода. Согласно [167], потенциал адсорбции H_2O в нейтральных средах на Au наиболее положителен среди IV-металлов и составляет $\sim -0,60V$ в сравнении с $-1,10V$ для Ag и $-1,10 \div -1,20V$ для Cu. Последнее согласуется с приведенным в [177] рядом гидрофильности: $Cu > Ag > Au$, хотя, согласно [166], данный вопрос далеко не столь ясен. Ряд авторов [127, 134, 145, 150, 165, 186-188] полагает, что при малых pH адсорбция воды на золоте носит диссоциативный характер, но сопровождается образованием адсорбированного радикала $\dot{O}H$, а не аниона гидроксила:



Более того, согласно [127], имеет место даже «подползание» атомарного кислорода под верхний слой атомов золота (т.н. plane exchange reaction), впервые предложенное в [189]. Однако по данным прецизионных спектроскопических SEIRAS-измерений, диссоциативного распада воды в кислом сульфатном растворе не происходит. Тем не менее, положение молекул H_2O на Au меняется с потенциалом: при $E < E_{q=0}$ они расположены перпендикулярно поверхности, при $E > E_{q=0}$ – параллельно ей, а при $E \sim E_{q=0}$ образуются упорядоченная «льдоподобная» 2D-фаза с H-связью между молекулами H_2O .

По мнению [167], в нейтральных и щелочных растворах диссоциации молекул воды при их адсорбции на золоте не протекает. Это позволяет предположить постоянство ее химического потенциала на поверхности и принять условие $\Gamma_{H_2O} = 0$ (Γ – относительный Гиббсов избыток), дающее возможность четкой термодинамической трактовки адсорбционных измерений на Au-электроде [190]. Вывод о недиссоциативной адсорбции воды на низкоиндексных гранях золота

подтверждается также квантово-химическими расчетами [179, 180]; все это позволяет считать именно OH^- -ион, а не H_2O основным источником адсорбированного на золоте кислорода в щелочном растворе.

Имеющиеся в литературе немногочисленные данные свидетельствуют: заполнение поверхности как поли- [92, 138, 143], так и монокристаллического золота (грань $\text{Au}(111)$ - [165]) кислородом в целом увеличивается с ростом потенциала, но немонотонно. В области адсорбции атомарного кислорода оно растет довольно медленно, и лишь с началом оксидообразования начинает резко возрастать. Эти данные характерны не только для щелочных сред [92, 138, 165], но и для кислых [91, 120, 138, 166]. На рис. 1.1 приведены, как наиболее показательные, результаты кулонометрического определения адсорбции кислорода на $\text{Au}(111)$ -электроде в $0,1\text{M KClO}_4 + 5,6 \cdot 10^{-3}\text{M KOH}$.

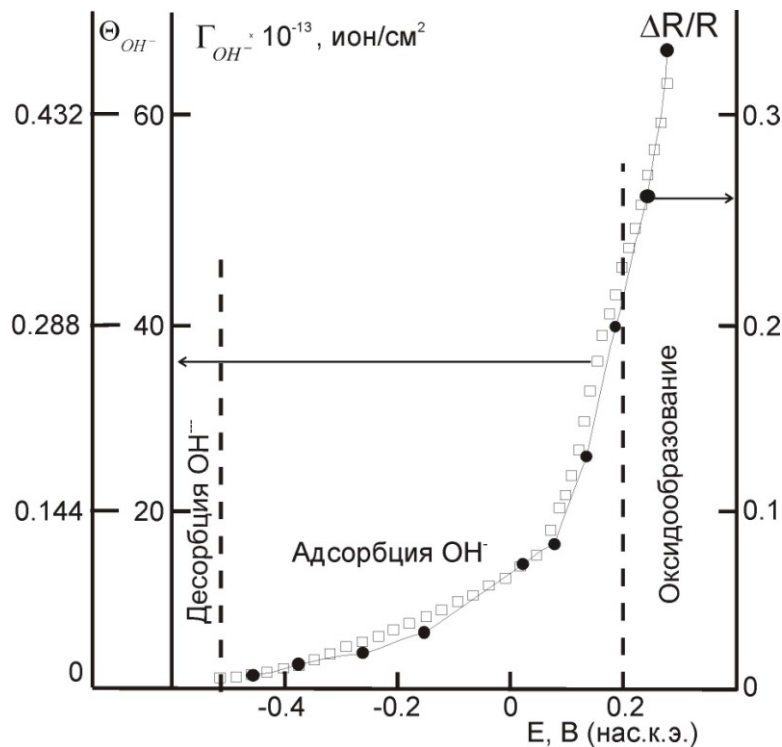


Рис.1.1 Относительный поверхностный избыток OH^- -ионов, степень заполнения ими поверхности $\text{Au}(111)$ -электрода и интегральная интенсивность колебаний $\text{O}-\text{H}$ связи в адсорбированном монаорадикале $\dot{\text{O}}\text{H}$ в спектральной области $2200 - 3000 \text{ см}^{-1}$ [165].

Значения Θ_{OH^-} получены делением Γ_{OH^-} на поверхностную концентрацию атомов золота на (111)-границы, равную $1,39 \cdot 10^{15} \text{ атом/см}^2$; последнее справедливо

лишь в предположении об одноцентровой адсорбционной связи между атомами кислорода и золота.

Видно, что в области потенциалов адсорбции OH^- максимальные заполнения поверхности не превышают 30%, причем результаты прямой оценки заполнения из данных адсорбционной ИК-спектроскопии прекрасно согласуются с полученными электрохимически, подтверждая сам факт хемосорбции кислорода.

Рост концентрации OH^- в растворе приводит, естественно, к увеличению равновесного заполнения поверхности Au-электрода; соответствующие данные, полученные в [92] методом измерения контактного электросопротивления, отражены на рис.1.2. При всех концентрациях OH^- рост E приводит к увеличению Θ_{OH^-} , при этом значения заполнений невелики¹ и вполне согласуются с приведенными в [165]. Сами изотермы имеют S-образную форму, но при их перестроении в полулогарифмических координатах $\Theta_{\text{OH}^-} - \lg c_{\text{OH}^-}$ можно выделить линейный участок, формально отвечающей модели Темкина адсорбции ионов на энергетически равномерно-неоднородной поверхности.

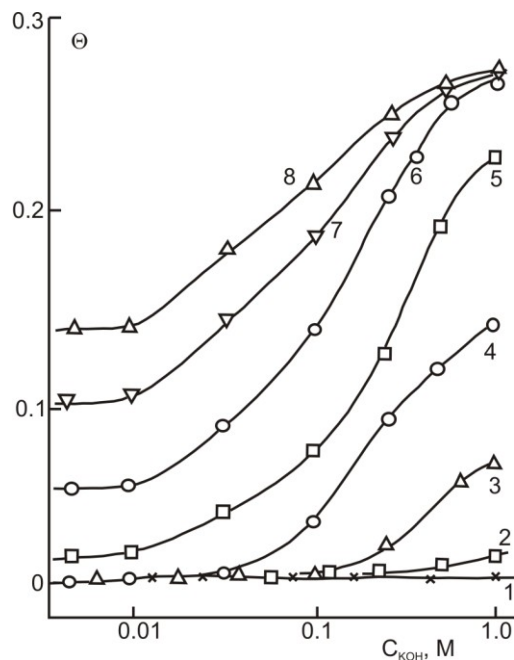


Рис. 1.2 Равновесные изотермы адсорбции OH^- ионов на Au_{poly} из щелочных растворов 0,005 – 1,0М КОН на фоне 0,05М KClO_4 при $E = -1,0$ (1), $-0,8$ (2), $-0,6$ (3), $-0,4$ (4), $-0,2$ (5), $0,0$ (6), $0,2$ (7) и $0,4$ (8) [92].

¹ В 1,0М HClO_4 максимальное заполнение поверхности золота адсорбированным кислородом также не превышает 0,33.

Более детальная обработка данных Θ_{OH^-} , c_{OH^-} -измерений в [92] не проведена, и в целом вопрос о природе феноменологической изотермы адсорбции OH^- на золоте остается практически открытым. Привлечение изотермы Парсонса для интерпретации результатов адсорбционных измерений в системе $Au(111)|OH^-(H_2O)$ [165] и Фрумкина—при обсуждении процесса электроокисления 1,3-пропандиола [100] в щелочной среде фактически дано без какого-либо обоснования.

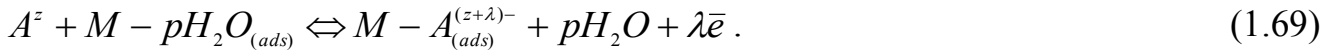
Кинетике адсорбционного накопления кислорода на золоте посвящены работы [123, 165], в которых использованы, соответственно, методы импедансометрии и быстрых потенциодинамических импульсов. В обеих работах выявлено существование как минимум двух различных форм адсорбированного кислорода, последовательно превращающихся одна в другую с ростом E . Однако в [123] рассмотрена адсорбция именно ионов OH^- из щелочной среды по предположительной схеме :



тогда как в [165], выполненной в растворах хлорной и серной кислот, исходят из возможности практически полного переноса заряда при адсорбции воды с образованием радикальных форм адсорбированного кислорода – $\dot{O}H_{(ads)}$ и $\ddot{O}_{(ads)}$. Тем не менее, авторы обеих работ приходят к заключению, что вторая адсорбционная стадия гораздо более медленная, чем первая, которую можно рассматривать как квазиравновесную. Вклад жидкофазно-диффузионных ограничений по иону OH^- , согласно [123], весьма невелик.

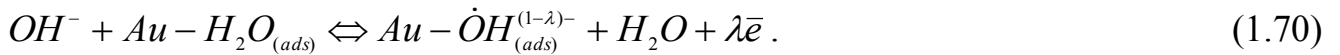
1.3.5. Распределение заряда в адсорбционной системе $Au - OH^-$: образование моно- и бирадикальных форм кислорода или субмононослойное окисление золота?

Считается [191-195], что специфическая адсорбция иона A^z на металле M протекает с вытеснением одной или нескольких молекул воды, сопровождается потерей гидратной оболочки иона и электронным обменом, приводящим к образованию хемосорбционной связи по схеме [194]:



Здесь p – число молекул воды, вытесняемых ионом при адсорбции; для небольших анионов (Cl^- , SO_4^{2-} , OH^- и т.д.) значение $p=1$. Коэффициент переноса заряда при адсорбции λ представляет разность между зарядом иона в адсорбированном состоянии и в растворе. При сугубо электростатическом характере адсорбции $\lambda=0$ и равновесие (1.69) достигается очень быстро, за доли миллисекунды, однако образование ковалентной связи с $\lambda=1$ может осуществляться гораздо медленнее.

Применительно к специфической адсорбции OH^- на золоте схема (1.69) должна быть переписана следующим образом:



В большинстве публикаций, тем не менее, приведен ее упрощенный вид, не отражающий явно заместительный характер хемосорбционного процесса образования ион-радикала с частичным переносом заряда:



либо использована эквивалентная форма записи:

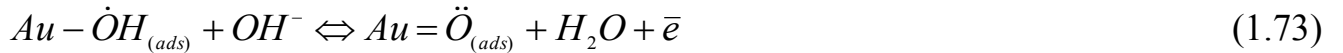


где $z_{(ads)} = 1 - \lambda$ – заряд адсорбированного аниона OH^- . Таким образом, образование $\dot{O}H_{(ads)}$ (или $\dot{O}H_{(ads)}^{(1-\lambda)-}$) является отправной точкой практически всех исследований [36, 63, 83, 90, 94, 100, 124, 126-128, 131, 133, 134, 138, 139, 141, 154, 164, 165, 172, 196-199], посвященных адсорбции кислорода и электрохимическим процессам на Au-электроде.

С физической точки зрения существование ион-радикальной частицы типа $\dot{O}H_{(ads)}^{(1-\lambda)-}$ в изолированном состоянии ни в газовой фазе, ни в растворе невозможно; исключением является ситуация с $\lambda=0$ и $\lambda=1$. Фактически при обсуждении частичного переноса заряда речь идет о некоем устойчивом адсорбционном состоянии гидроксил-иона, стабилизированном поверхностью в процессе перекрывания $6s - AO$ для Au и гибридных $sp^3 - AO$ для OH^- [172]. При этом, в зависимости от особенностей кристаллографического строения поверхности, такая хе-

мосорбционная связь может быть трехкратно - (Au(111)) или четырехкратно координированной (Au(111), Au(110)) в ходе размещения атома кислорода в hollow-позицию [172, 179, 200].

В [63, 127, 131, 138, 139, 141, 154, 164, 165, 197, 199] обсуждается и возможность образования адсорбированного бирадикала кислорода $\ddot{O}_{(ads)}$, предположительно в процессе:



Заметим, что наряду с используемым выше обозначением разных адсорбционных состояний кислорода, содержащим одну или две черты для характеристики хемосорбционной связи с золотом (в соответствии с монадикальной или бирадикальной формой адсорбированных частиц OH и O), широко используется запись фактически этих же состояний как адсорбционного гидроксида – $(AuOH)_{(ads)}$ и адсорбционного оксида золота – $(AuO)_{(ads)}$ [36, 100, 101, 133, 134, 138, 154, 165, 172, 196-199]. Принципиально, что эти структуры отнюдь не являются кислородными соединениями Au(I) или Au(II) соответственно, образующимися в субмонослойном состоянии за счет окисления золота при адсорбции OH^- , поскольку степень окисления золота в них не изменяется, оставаясь равной нулю. И только когда такое изменение имеет место, следует говорить о появлении структурно-упорядоченных 2D-фаз гидроксида Au(I) и оксида Au(II), обычно обозначаемых как AuOH и AuO. Отличить химические соединения в монослое от адсорбционных состояний в системе Au–O чрезвычайно сложно. На это указано в [95], поскольку экспериментальные *in situ* методы определения зарядового состояния кислорода и золота в таких структурах отсутствуют, а единственным источником соответствующей информации являются DFT-расчеты достаточно высокого уровня. К примеру, в [179] показано, что по крайней мере на электрически незаряженных базисных гранях золота, т.е. при $E_{q=0}$, адсорбция OH^- из водной среды сопровождается переносом электронной плотности с кислорода на металл, а не наоборот, а значит, степень окисления атомов золота фактически остается неизменной.

Важнейшая характеристика хемосорбции OH^- на золоте—степень переноса заряда с аниона на металл λ —не может быть определена каким-либо прямым экспериментальным методом [92]. Микроскопические расчеты в рамках малликеновского анализа заселенностей [179] приводят и значения $\lambda=0,804$; 0,721 и 0,724 для граней Au(100), Au(110) и Au(111) соответственно при потенциале $E_{q=0}$, однако качественная оценка в [122] методом CER указывает, что в системе $\text{Au}_{\text{poly}}|\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$ величина λ невелика.

В связи с попытками количественного определения λ большой интерес представляет т.н. электросорбционная валентность иона f , характеризующая равновесие реакции (1.69) для идеально-поляризуемых и обратимых электродов [194, 195]:

$$f = -\frac{1}{F} \left(\frac{\partial q_M}{\partial \Gamma_{(ads)}} \right) \Big|_E. \quad (1.74)$$

Здесь q_M — удельный заряд поверхности металла, а $\Gamma_{(ads)}$ — относительный, по воде, избыток адсорбата, примерно равный его поверхностной концентрации; само понятие f введено в [144]. Электросорбционная валентность OH^- , согласно (1.74), определяется как число электронов, переходящих через границу раздела металла с водным раствором при адсорбции одного гидроксил-иона в условиях постоянства потенциала; значение f , подобно λ , способно изменяться от 0 до 1. Авторами [195] предложена модель, связывающая величину f_N (при потенциале нулевого заряда поверхности) с λ и некоторыми микроскопическими характеристиками водных адсорбционных систем. Для однозарядных ионов, в частности:

$$f_N \approx -\lambda(1-g) + g, \quad (1.75)$$

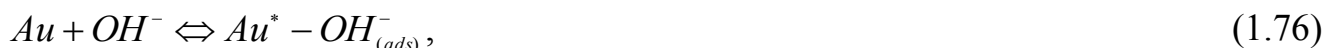
где g — геометрический параметр расположения иона в двойном электрическом слое; в случае водных сред $0,16 < g < 1,00$.

Значения f обычно вычисляют из опытных вольтамперометрических или прямых кулонометрических данных на основе последующего термодинамического анализа; примером такого расчета для системы $\text{Au}(111)|\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$ служит работа [165]. В целом различия между f_N и λ невелики и, главным образом, определяются разницей в электроотрицательностях (по Полингу [201]) металла и адсорбирован-

ного иона [194, 195]. Переход от $|f|$ к λ является крайне сложной задачей, более детально рассматриваемой в [190, 202-205]. Поэтому приведем лишь достаточно надежные данные [165] по значениям $|f|$: на отрицательно заряженной поверхности Au(111) электросорбционная валентность гидроксил-иона составила $0,30 \div 0,40$; при $E_{q=0}$ она равна 0,40, а при $E > 0,354$ В значение $|f| \rightarrow 1$. Однако после образования какого-то фазового оксида золота при $E \geq 0,45$ В величина $|f|$ вновь падает до уровня $\sim 0,80$. Поскольку перенос электронной плотности, по [165], идет с OH^- на Au, то значение дипольного момента $\mu_{\text{OH}^- - \text{Au}}$ отрицательно и составляет - 0,734D.

В связи с вышеизложенным, рассмотрим вкратце, применительно к золоту, практически не решенный экспериментально вопрос о полярности хемосорбционной связи металл-адсорбат. Как отмечено в обзоре [203], не равное нулю значение f , а значит и λ , может с полным правом отражать как полный (или частичный) заряд адсорбированного аниона с переносом электронной плотности на металл, так и отвод электронов от поверхности металлической фазы на адсорбат. В последнем случае следует уже говорить об изменении степени окисления металла. Определяющую роль, при этом, играет наличие молекул воды: по данным DFT-расчетов [206], в газовой фазе степень переноса заряда именно с металла на адсорбат повышается в ряду $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^-$, однако в водной среде наблюдается уже обратная закономерность и электронная плотность перетекает с адсорбата на металл [207]. Здесь следует упомянуть цикл исследований [73, 120, 128, 130, 131, 198], в которых развивается так называемая «начальная гидроксид/адатомная медиаторная модель» (incipient hydrous oxide/adatom mediator - ИНОАМ) адсорбции кислорода на золоте. Авторы полагают, что образование стабильной радикальной ($\dot{\text{O}}\text{H}$) или ион-радикальной ($\dot{\text{O}}\text{H}^-$) формы кислорода на поверхности Au невозможно из-за их чрезвычайно высокой электрохимической активности: расчетные значения $E_{\text{H}_2\text{O}|\dot{\text{O}}\text{H}}^0 = -2,85$ В [208] и $E_{\text{OH}^-|\dot{\text{O}}\text{H}}^0 = -2,82$ В [209]. Альтернативным считается появление, даже при очень отрицательных потенциалах, слабо координированных, а по-

тому чрезвычайно активных в химическом отношении частиц Au^* (в ряде работ авторами используется термин ад-атомов) по схеме:



причем этот процесс рассматривается как предмонослойное окисление золота.

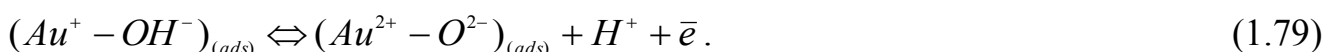
Продукт электрохимического окисления Au^* :



является интермедиатом последующей химической реакции образования субмонослойного гидроксида Au(I):



который далее, с ростом потенциала, электрохимически превращается в субмонослойный оксид Au(II):



В ряде иных работ данной серии для тех же соединений используется обозначение $AuOH_{(ads)}$ и $AuO_{(ads)}$ или даже просто $AuOH$ и AuO . Тем не менее, в обоих случаях речь идет именно о кислородных соединениях золота. Развиваемые представления привлекались, в частности, в [71, 106] при изучении электрокатализа органических веществ на Au-электроде.

Отметим, что какое-либо экспериментальное или квантово-химическое обоснование модели ИНОАМ в настоящее время отсутствует, а использование расчетных значений E^0 , полученных для объемных состояний частиц H_2O и \dot{C}_{\dots} , для оценки их электрохимической активности в адсорбированном состоянии едва ли является строгим. Тем не менее, саму возможность появления ионных адсорбционных форм Au(I) и Au(II) не следует сбрасывать со счетов, особенно при исследованиях в комплексообразующих средах.

1.3.6. Фазовые оксиды золота и спектроскопия соединений на его межфазной границе с щелочным раствором

Практически во всех исследованиях, посвященных электрохимическим процессам на золоте не только в щелочных, но и кислых средах, а также электроокислению органических веществ отмечается – при достаточно высоких анодных

потенциалах начинается образование фазовых оксидов золота. При этом, однако, сколь-либо детальная информация о химическом строении и структуре этих фаз зачастую не приводится, что, по-видимому, связано со сложностью ее получения в условиях одновременного протекания реакции выделения молекулярного кислорода.

В качестве основной, достаточно надежно установленной фазы окисленного Au(III) рассматривается Au_2O_3 [129, 130, 133, 138, 144, 151, 165], реже $Au(OH)_3$ [129, 130, 138]. Имеются также упоминания об образовании метастабильной фазы $AuOOH$, со временем переходящей в устойчивый оксид Au(III) по реакции [138, 141]:



В ряде работ также отмечено, правда, без сколь-либо детального обоснования, наличие 3D-фазы AuO [98, 138, 154, 210-212], хотя чаще авторы ограничиваются указанием на появление, помимо Au_2O_3 , каких-то иных оксидных фаз золота [66, 92, 99, 101, 143, 145, 151, 157]. В [131, 152] установлено сложное, двухслойное строение оксида Au(III), а в [119, 129] упоминается о возможности его химического растворения в сильно щелочных средах с образованием ауратов $H_2AuO_3^-$ и $HAuO_3^{2-}$.

В [165] показано, что в щелочной среде формирование оксидной фазы Au_2O_3 на Au(111) начинается, лишь когда $E > 0,60V$, а $\Theta_{OH^-} > 0,33$. В 1M H_2SO_4 появление достаточно толстого слоя оксида Au(III) при $E > 1,95V$ приводит к резкому изменению параметров Δ и ψ эллипсометрии, тогда как при более низких потенциалах, начиная с $-0,55V$, фиксируется лишь медленное, почти монотонное увеличение обоих параметров, связанное с адсорбционными процессами [144]. В щелочном растворе *in situ* эллипсометрия поверхности Au-электрода указывает на адсорбцию кислорода в диапазоне $E = -0,60 \div 0,40V$; оксидообразование начинается при $E \geq 0,40V$.

Результаты сканирующей *in situ* туннельной микроскопии поверхности Au(111)-электрода [154, 157] в 0,1M $HClO_4$ свидетельствуют об отсутствии в об-

ласти потенциалов адсорбции OH^- (с образованием $\dot{\zeta}_{(ads)}$, а возможно и двумерной фазы AuOH) морфологических изменений поверхности. Однако при $E \geq 0,70\text{В}$, когда скорее всего начинается образование 2D-фазы AuO , возникает шероховатость металла, отвечающая террасной структуре с высотой наноатомной ступени $\sim 0,08\text{нм}$; появление террас связывается с границами отдельных зерен в монослойной пленке AuO . Циклирование потенциала приводит к дальнейшему «разрыхлению» поверхности золота, тогда как конкурирующая адсорбция Cl^- -ионов препятствует появлению террас из-за начала активного растворения металла.

Таблица 1.8

Данные FTIR- и SERS-измерений на Au-электроде в щелочных средах

№ п/п	Интервал значений ν , см^{-1}	Влияние потенциала на интенсивность	Предположительное отнесение	Источник
1	3700 ÷ 3600	есть	$(\text{O}-\text{H})_{(ads)}$	133
2	3700 ÷ 3000	отсутствует	$(\text{O}-\text{H})_{(aq)}^-$	121
3	3505 ÷ 3480	нет данных	$(\text{O}-\text{H})_{ads}^-$; $aq^-?$	199
4	3500	есть	$(\text{O}-\text{H})_{(ads)}$	118
5	3100 ÷ 2600	отсутствует	$(\text{O}-\text{H})_{(aq)}^-$	165
6	3000 ÷ 2200	нет данных	$\text{OH}^- \dots$	165
7	3000 ÷ 2000	есть	Au_2O_3 (phase)	133
8	2200	нет данных	$\text{Au}-\text{OH}$	133
9	1618	нет данных	$(\text{H}_2\text{O})_{(aq)}$	165
10	1620 ÷ 1600	нет данных	$(\text{H}_2\text{O})_{(aq)}$	213
11	1635	нет данных	$(\text{H}_2\text{O})_{(ads)}$	165
12	1650	нет данных	$(\text{O}-\text{H})_{ads}^-?$ $(\text{Au}-\text{OH})_{ads}^-?$	133
13	1640	нет данных	$\text{H}_2\text{O}_{aq}^-?$ $ads^-?$	85
14	1651 ÷ 1615	нет данных	$\text{H}_2\text{O}_{aq}^-?$ $ads^-?$	199
15	1650	есть	$\text{H}_2\text{O}_{aq}^-?$ $ads^-?$	118
16	1750 ÷ 1500	есть	$\text{Au}-\text{OH}_{(ads)}$	133
17	1200	есть	$\text{Au}-\text{O}_{(ads)}$	133
18	1200 ÷ 950	есть	Au_2O_3 (phase)	133
19	630	есть	Au_2O_3 (phase)	121
20	635	есть	$\text{Au}(\text{OH})_3$ (phase)	121
21	560	нет данных	$\text{Au}-\text{OH}_{ads}^-?$ $aq^-?$	121
22	430 ÷ 400	есть	$(\text{O}-\text{H})_{(ads)}$	121
23	490 ÷ 420	нет данных	$(\text{O}-\text{H})_{(ads)}$	149

Несмотря на разноречивость данных *in situ* ИК-спектроскопии межфазной границы золота с водными растворами, они все же могут быть структурированы по группам частот. Результат такой обработки отражен в табл.1.8. Отдельные линии или полосы в интервале волновых чисел $3700\div 2200\text{см}^{-1}$ (поз. 1-6), по мнению авторов, относятся к О–Н связи в анионе гидроксила, либо радикала $\dot{\text{O}}\text{H}$. Последний, естественно, находится в адсорбированном состоянии, стабилизированном атомами золота. Адсорбционная природа источника колебаний подтверждается влиянием потенциала на их интенсивность, которая с ростом E также увеличивается.

В этом же диапазоне частот расположена полоса колебаний фазового оксида Au_2O_3 . Ее идентификация облегчается наличием двух пар сопряженных положительных и отрицательных пиков в области $\nu=3000\text{--}2000\text{см}^{-1}$ (поз. 7) и $\nu=1200\text{--}950\text{см}^{-1}$ (поз. 18); интенсивность каждой из них закономерно меняется с E .

В интервале волновых чисел $1651\text{--}1600\text{см}^{-1}$ (поз. 9-15) расположены линии и узкие полосы, отвечающие различным типам колебаний в молекуле H_2O . Большинство авторов полагает, что молекулы воды расположены в приэлектродном объеме раствора, но при этом роль потенциала не была изучена.

Особо интересные данные приведены в работе [165], в которой SNIFTIRS-измерения проводили как в s-, так и p- поляризованном свете. Заметим, что в случае s-поляризованного света вклад от адсорбционных состояний частиц равен нулю, поэтому результаты измерений, отраженные в поз. 9 и 11, фактически являются прямыми. Линии и полосы при 2200 (поз. 8), а также 1750–1500 (поз. 16) и 1200см^{-1} (поз. 17), приписываются связи золота с кислородом ОН-группы, либо с адсорбированным атомарным кислородом.

Для поз. 16 и 17 характерно влияние потенциала на интенсивность соответствующих линий спектра. Более того, в [133] показано, что линия с $\nu=1200\text{см}^{-1}$ возникает только после анодной поляризации Au-электрода в щелочной среде.

Достаточно информативны также данные рамановской отражательной спектроскопии (поз. 19-23), однако ее основное преимущество—отсутствие перекрыва-

ния с линиями воды—в значительной мере обесценивается сложностью в проведении измерений.

Заметим, что хотя характеристические частоты в колебаниях молекулы воды, находящейся в объеме жидкой фазы и на поверхности золота, близки (поз. 9 и поз. 11), однако все же не совпадают между собой, что прямо указывает на влияние подложки, искажающей спектр колебаний в H_2O . То же, по всей видимости, относится и к OH^- , однако большая ширина соответствующей полосы не позволяет сделать более определенных выводов.

1.3.7. Специфика электрокаталитических реакций на золоте в щелочных средах

Главная особенность изучения различных электродных реакций на поверхности Au-электрода связана с перекрыванием областей потенциалов протекания собственно целевой реакции и адсорбции OH^- -ионов с образованием $\dot{C}_{--(ads)}$ и (или) фазовых оксидов золота. Соответственно как катодные, так и анодные электрокаталитические реакции на золоте, обсуждаемые ранее в п.1.3.1, а также любые процессы с участием различных форм адсорбированного кислорода, в принципе не могут быть взаимонезависимыми. Они кинетически, а, возможно, и термодинамически сопряжены. К примеру, частицы $OH_{(ads)}^-$ или $\dot{C}_{--(ads)}$, по мнению [71, 91, 152, 160, 169, 172, 214] являются прекурсорами в катодных реакциях $O_2 \rightarrow OH^-$ и $O_2 \rightarrow H_2O$, а анодные процессы окисления различных веществ протекают с непосредственным участием $OH_{(ads)}^-$, $\dot{O}H_{(ads)}$ или $\dot{C}_{--(ads)}$ [36, 64, 66, 68-70, 73, 85, 90, 93-101, 104-106, 119, 148, 149, 152, 170, 215].

В абсолютном большинстве случаев адсорбированный кислород ускоряет электродный процесс, тогда как появление фазовых оксидов золота, напротив, приводит к его подавлению. Данные о благотворном влиянии оксидов золота единичны и касаются лишь анодных реакций типа $OH^- \rightarrow O_2$ [170] и $CO \rightarrow CO_2$ [66]. Детальные исследования в этом направлении не проводились.

Как правило, участие $\dot{C}_{--(ads)}$ в электрокаталитическом превращении реагента рассматривается в рамках модели Ленгмюра-Хиншельвуда [69, 90, 93, 95, 100];

применительно к электроокислению СО это реакция (1.65). Данная стадия, как отмечено в обзоре [36], зачастую является лимитирующей, причем сопровождается разрывом С–Н связи на α -углеродном атоме реагента. Косвенным указанием на участие различных форм именно адсорбированного кислорода в электроокислении органических веществ служит факт близости характерных пиков на i, E -зависимостях, снятых в фоновом щелочном растворе и в присутствии реагента; полное совпадение потенциалов пиков невозможно ввиду эффекта взаимного адсорбционного вытеснения.

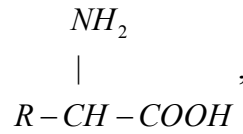
Последовательное аналитическое описание кинетики электрокаталитических реакций в условиях соадсорбции реагентов, интермедиатов и адсорбированного кислорода крайне затруднено и обычно не проводится; отдельные попытки предприняты в [69, 94, 100]. При этом даже в [79], где дается наиболее четкое детальное описание кинетики электроокисления 1,3-пропандиола на золоте, не обосновывается использование того или иного типа изотермы, а сами изотермы рассматриваются как квазиравновесные, а не кинетические. Соотношение между степенями заполнения поверхности по $\dot{O}H$, $CH_2OHCH_2CH_2OH$ и продукту их взаимодействия фактически вводится произвольно, как и данные о лимитирующей стадии. При этом анализ величин тафельских наклонов дает физически крайне маловероятную величину фактора симметрии потенциального барьера адсорбции, равную 0,20. Все это указывает на необходимость альтернативно-кинетического рассмотрения многостадийной схемы любого электрокаталитического процесса с взаимодействием реагента и атомарного кислорода в адсорбционном слое. Исключение из анализа частиц типа $\dot{O}H$ (или $\dot{O}H^{(1-\lambda)^-}$) путем формального вычитания фонового тока из суммарной поляризационной кривой, скорее всего, вообще недопустимо.

1.4. Адсорбция и электроокисление аниона глицина на золоте

1.4.1. Строение, основные физико-химические свойства и формы существования моноаминоуксусной кислоты в водной среде

Аминокислоты—это производные карбоновых кислот с замещенным на NH_2 -группу одним из атомов водорода в углеродной цепи [216, 217]. Аминогруппа

большинства аминокислот находится в α -положении по отношению к карбоксильной группе:



при этом, R может быть неполярным или полярным, отрицательно или положительно заряженным [218]. Глицин представляет собой соединение, в котором роль R выполняет водород. Особенностью конфигурации его молекулы является то, что она неплоская. Атом азота выведен из плоскости карбоксильной группы и атома углерода на $0,436\text{\AA}$. На рис. 1.3 распределение водородных атомов между амино- и карбоксильной группами соответствует цвиттерионной форме молекулы. Об этом говорят и такие свойства, как лучшая растворимость глицина в воде, чем в органических растворителях; хорошая кристаллизация, высокая плотность и исключительно высокая температура плавления (463°C) [219, 220].

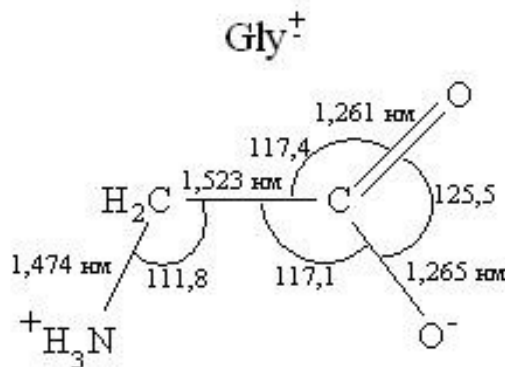
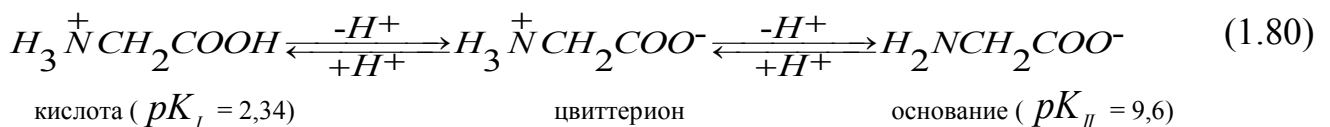


Рис. 1.3 Пространственное строение молекулы глицина (цвиттер-ионная форма) [217]

Кислотно-основное равновесие в молекуле глицина осуществляется следующим образом [221]:



В кислой среде с увеличением концентрации H_3O^+ происходит смещение равновесия диссоциации карбоксильной группы в сторону протонизации аниона COO^- [220, 222], а цвиттерион превращается в катион:



В щелочной среде депротонируется заряженная аминогруппа и доминирующей формой аминокислоты становится анионная:



Благодаря электроноакцепторным свойствам аминогруппы резко усиливается кислотность карбоксильных групп. Так, например, у глицина $pK_I=2,34$, тогда как у уксусной кислоты – 4,75 [221].

Значение рН, при котором концентрации катионов и анионов равны, называется изоэлектрической точкой (pI). Вблизи pI растворы аминокислот обладают минимальным буферным действием, а вблизи pK каждой функциональной группы – максимальным.

С учетом значений констант диссоциации и уравнения материального баланса в [223, 224] рассчитано соотношение различных ионных форм глицина в растворе при различных значениях рН (рис. 1.4).

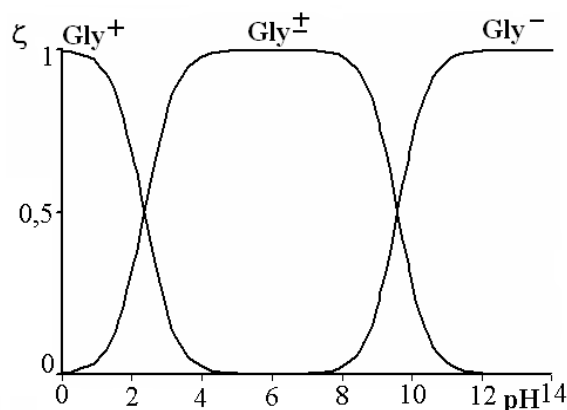


Рис. 1.4. Соотношение ионных форм глицина при различных значения рН раствора

1.4.2. Адсорбция аниона глицина на золоте

Основными задачами при изучении адсорбции органических соединений, в частности, аминокислот, являются:

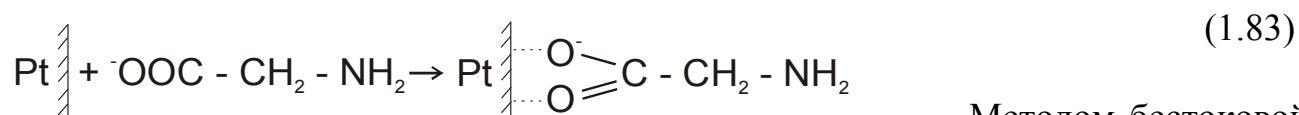
- установление самого факта адсорбции;
- выявление ее диссоциативного или недиссоциативного характера;
- определение типа равновесной изотермы адсорбции;
- оценка числа адсорбционных центров, занимаемых частицей адсорбата;

- выявление основных продуктов диссоциативной хемосорбции;
- установление кинетики адсорбционного процесса;
- определение параметров, количественно характеризующих кинетику адсорбционного накопления и само адсорбционное равновесие.

Сложность поставленных задач далеко не равнозначна, а применительно к адсорбции глицина некоторые из них ранее вообще не ставились. Поскольку число проведенных исследований в целом невелико, рассмотрим результаты, полученные при изучении адсорбции не только на золотом, но и на платиновом электроде.

Хотя в [225] отмечено, что в интервале pH 3–12 глицин не проявляет поверхностной активности к платине, в [226-228] установлено, что он адсорбируется на поликристаллическом Pt-электроде, причем как в кислом, так и щелочном растворе.

Согласно [226, 227], адсорбция катиона глицина, вне зависимости от природы кристаллической грани платины, является диссоциативной и сопровождается разрывом C–N связи с образованием ионов CN⁻ на Pt(111) и Pt(110) или OCN⁻ – на Pt(100). Последнее в какой-то мере характерно и для анионов глицина, однако, их адсорбция на Pt(111), оставаясь двухцентровой, является уже недиссоциативной в соответствии с вероятной схемой [228]:



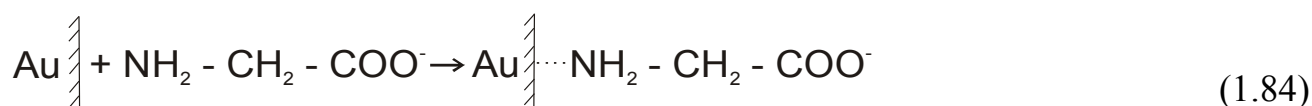
Методом бестоковой

хронопотенциометрии в [21, 229, 230] показано, что адсорбция Gly⁻ на Pt_{poly} в отсутствие внешней поляризации не сопровождается отщеплением водорода, хотя диссоциация аниона на более крупные фрагменты остается вероятной. Адсорбция Gly⁻ на платине сопровождается вытеснением одной молекулы воды, занимающей одно адсорбционное место, а потому формально является одноцентровой. Обработкой $\Theta_{\text{Gly}^-}, c_{\text{Gly}^-}$ - зависимостей в критериальных координатах для разных феноменологических изотерм (процедура описана в п.1.1.4) в [21] показано, что адсорбция Gly⁻ на Pt- и Pt(Pt)-электродах достаточно хорошо описывается изотер-

мами, учитывающими энергетическую неоднородность поверхности или взаимодействие частиц адсорбата – Фрумкина, Фрейндлиха и Темкина (в модифицированной форме); изотерма Ленгмюра неприменима в принципе.

Характер адсорбции Gly^- на Pt, как оказалось, сильно зависит от потенциала электрода: при $E = -0,22\text{В}$ адсорбция диссоциативна, тогда как при $E = 0,04\text{В}$ распада иона на фрагменты уже не происходит; данный результат не получил в [230] какого-либо объяснения.

По мнению [231], переход к Au-электроду радикально меняет механизм адсорбции аниона глицина, взаимодействие которого с поверхностью теперь является одноцентровым и осуществляется посредством атома азота аминогруппы, а не атомов кислорода карбоксильной группы:



Однако ситуация с адсорбционной позицией Gly^- на Au, по данным [149], далеко не столь однозначна. Авторы анализируют три возможных конфигурации, отраженные на рис. 1.5. Для всех предполагается двухцентровый характер адсорбции, которая считается диссоциативной.

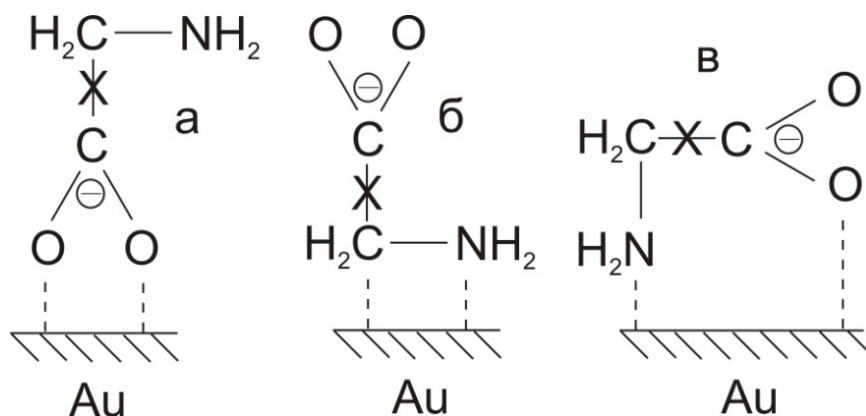
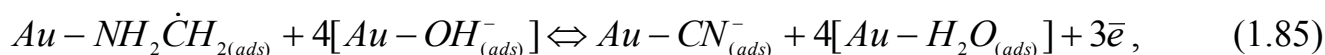


Рис. 1.5 Возможные модели диссоциативной хемосорбции аниона глицина на золоте; символ «x» означает разрыв связи [149]

Конфигурация (а) предложена в [232, 233] на основе данных FTIR-измерений. Аналогичную модель используют также в [104] при изучении адсорбции анионов глицина и глицилглицина на Au_{poly} в фосфатном буфере с $\text{pH} = 12$. Модель (б) вводится в [234] по результатам радиохимического анализа, а конфигурация (в) рас-

смачивается в [149] как наиболее вероятная и является результатом совместного анализа электрохимических и спектроскопических результатов. Во всех случаях хемосорбция Gly^- сопровождается появлением двух адсорбированных частиц: $\text{NH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$ и COO^- .

Судя по данным FTIR-спектроскопии [101, 102], адсорбированный на золоте радикал $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{NH}_2$ нестабилен. Он электрохимически превращается в адсорбированный CN^- по брутто-реакции:



что четко диагностируется по узкой биполярной полосе при $\nu=2123\text{-}2109\text{cm}^{-1}$ (рис.1.6), наблюдаемой и в иных работах [226-228, 232].

Запись процесса (1.85) означает, что адсорбция Gly^- является не только диссоциативной, но и окислительной, на что указано в [226, 227], хотя и применительно к накоплению аниона глицина на платине. Этот процесс, несомненно, протекает в несколько элементарных стадий, природа которых пока не выявлена. Здесь, однако, следует иметь в виду, что адсорбция Gly^- на $\text{Au}(111)$, а также нанопленке $\text{Au}_{(\text{poly})}$ начинается уже при $E \geq -0,60\text{В}$ [101, 102], т.е. отвечает области адсорбционного накопления OH^- .

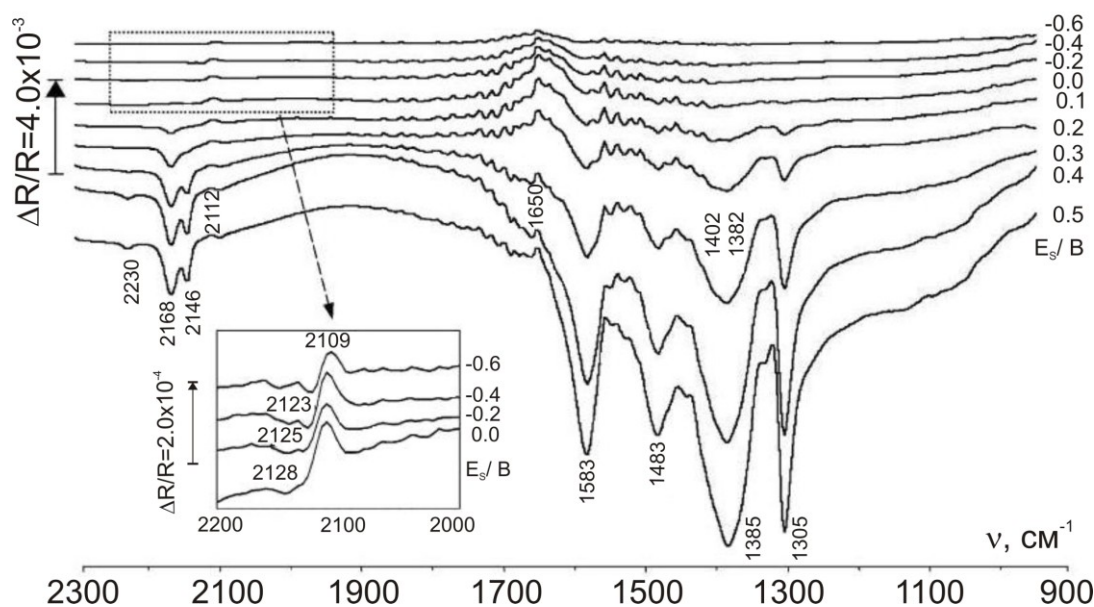
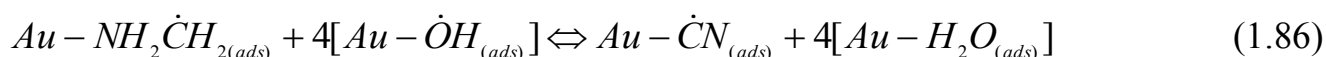


Рис. 1.6. Нормализованные относительно $E = -0,8\text{В}$ in situ FTIR-спектры $\text{Au}(111)$ в $0,1\text{M NaOH} + 5 \cdot 10^{-3}\text{ M Gly}$, полученные при разных электродных потенциалах [101].

Это значит, что в процессе (1.85) принимает участие именно $OH_{(ads)}^-$, а возможно и $\dot{C}_{(ads)}$. В последнем случае (1.85) следует записать иным образом:



Электрохимически нестабилен и адсорбированный ион-радикал $\dot{C}OO^-$ [101]:



при этом в щелочной среде CO_2 быстро десорбируется и конвертируется в приэлектродном слое в форму карбонат- или бикарбонат-иона:



Не исключено, однако, что процессы (1.88) и (1.89) идут на поверхности, с участием $OH_{(ads)}^-$, этот вопрос пока не изучен. Появлению HCO_3^- и CO_3^{2-} в ходе окислительной адсорбции Gly^- на золоте отвечают отрицательно-ориентированные полосы в ИК-спектре, центрированные при $\nu = 1305$ и 1402см^{-1} [101, 235].

Тип феноменологической равновесной изотермы, описывающей адсорбцию Gly^- на золотом электроде, как и роль потенциала адсорбционного накопления, также практически не установлены, соответствующие данные в литературе отсутствуют.

При переходе к цвиттер-ионной форме молекулы, доминирующей, по данным ИК отражательной спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, является адсорбционная конфигурация (в) (рис. 1.5) [171]. Однако результаты DFT-расчетов на ориентированной гранью (111) поверхности кластера Au_{31} (с учетом одной молекулы воды во внешней координационной сфере и при наложении внешнего электрического поля напряженностью 0,01 ат.ед.) указывают на бидентатную мостиковую конфигурацию по типу (а) (рис.1.5); эти данные подтверждены спектроскопическими измерениями [171].

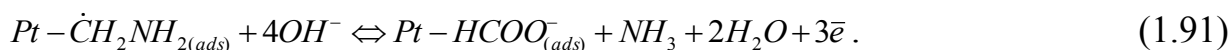
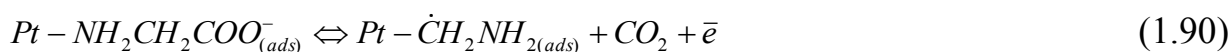
Гораздо менее детально изучен вопрос о кинетике адсорбционного накопления глицина на Pt и, особенно, на Au. Так, по данным [21, 229] адсорбционное равновесие в системе в системе $Pt_{\text{poly}}|Gly^-$ достигается достаточно медленно, а

Θ_{Gly^-}, t -зависимость линеаризуется в координатах уравнения Рогинского-Зельдовича, отвечающих реализации модели Темкина. Судя по отрицательному температурному коэффициенту скорости адсорбции Gly^- , характеризующему спад, а не рост формальной константы скорости k_{ads}^{-1} с увеличением температуры, элементарный акт обменного адсорбционного взаимодействия контролируется десорбцией молекулы H_2O . Фактор энергетической неоднородности поверхности f , найденный в кинетических экспериментах, достаточно велик, составляя $30,5 \pm 2$ (Pt(Pt)) и $22,5 \pm 3$ (Pt), что весьма близко к значению $f = 28 \pm 2$, полученному для равновесной изотермы Темкина. Изменение стандартной свободной энергии Гиббса процесса заместительной адсорбции Gly^- на гладкой платине $\Delta G_{(ads)}^0$ при $E = 0,04V$ и нулевом заполнении составляет $-60,4 \pm 3,0$ кДж/моль [229]

Методом быстрых треугольных импульсов потенциала в [104] показано, что если в нейтральных водных средах адсорбция Gly^- на золоте невелика, то уже при $pH = 12$ заполнение поверхности глицином увеличивается до 0,98; то же характерно и для аниона глицилглицина. Кинетика адсорбции данной частицы на Au, как и на Pt, описывается уравнением Рогинского-Зельдовича, однако значение f невелико, составляя 7–8 в интервале потенциалов адсорбции $0,08 \div 0,28V$; данные для Gly^- отсутствуют. Заметим, что для гораздо более крупного аниона гистидина, кинетика адсорбции которого на золоте подчиняется схожим закономерностям [105], значение $f = 26,2$ при $pH = 9,8$.

1.4.3. Кинетика электроокисления аниона глицина

Анодное окисление глицина, как оказалось, сильно зависит от pH раствора. В кислой среде в области $E \geq 0,50 V$ на Pt-электроде идет электроокисление (ЭО) Gly^+ , при этом природа его продуктов на разных гранях различна: CO_2 , CN^- , CH_3COO^- —на Pt(111); NO^- и NH_4^+ —на Pt(100) и CN^- , CO_2 —на Pt(110) [226, 227]. Основными продуктами окисления аниона глицина на платине в щелочных средах являются CO_2 , NH_3 и $HCOO^-$, образование CN^- не зафиксировано [21, 228]. Предложена четырехэлектронная схема процесса из адсорбированного состояния:



Каких-либо данных, подтверждающих природу интермедиата окисления (метиленамина), а также о кинетике процесса, не приводится.

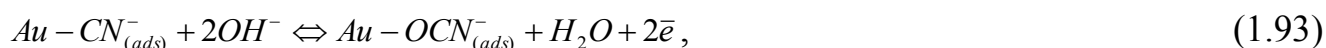
В [21, 236] подтверждено «мягкое» окисление Gly⁻ на поликристаллической платине является с отщеплением четырех электронов, а выход по току близок к 100%. Основными продуктами процесса, по данным абсорбционной ИК-спектроскопии отражения, являются HCOO⁻ и CO₂. Обнаружены и слабые линии, предположительно, CO и CN⁻, интенсивность которых растет с потенциалом. Сочетанием методов ЛВА и электроокисления в адсорбированном слое установлено [236], что анодное окисление Gly⁻ на Pt идет из адсорбированного состояния и лимитируется скоростью первой одноэлектронной стадии.

Переход к Au(111)-электроду заметно меняет схему ЭО аниона глицина, при этом маршрут реакции зависит от электродного потенциала [101]. Показано, что шестиэлектронный анодный процесс идет через стадию диссоциативной хемосорбции, продукты которой (NH₂ \dot{C} H₂ и \dot{C} OO) анодно доокисляются до CN⁻, \dot{N} H₂ и CO₂; последний в щелочной среде неустойчив и превращается в HCO₃⁻ и CO₃²⁻ по реакциям типа (1.88) и (1.89). Авторы [101] полагают, что при E>0,35В возможно также образование достаточно устойчивого метиламина в процессе:



Его появление зафиксировано на золотом кольцевом электроде в экспериментах с ВДЭСК и подтверждено высокоразрешающей жидкостной хроматографией [103].

С ростом анодного потенциала до 0,45В начинается доокисление цианид-иона до цианат-иона:



а при E>0,55В возникают адсорбированные цианидные комплексы золота:



которые после десорбции переходят в раствор.

Электроокислению глицина на золоте обычно отвечают два основных пика на вольтамперограмме [101-103, 149]; при $E < 0,00 \div 0,05$ В анодный процесс не протекает. Оба пика, как на поли-, так и монокристаллическом электроде, расположены положительнее основных адсорбционных пиков в системе $\text{Au}|\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$, но отрицательнее пиков фазообразования.

Так, в растворе $0,1\text{M NaOH} + 0,05\text{M Gly}$ первый пик ЭО Gly^- на $\text{Au}(111)$ расположен при $E = 0,42\text{В}$, а второй – при $0,64\text{В}$; их положение несколько зависит от кристаллографической ориентации электрода [101, 102]. Скорее всего, ЭО Gly^- должно осуществляться с участием различных состояний адсорбированного кислорода, хотя в обсуждаемых выше реакционных схемах это не учтено. На поликристаллическом золоте оба пика ЭО Gly^- еще более облагорожены ($0,47$ и $0,70\text{В}$ соответственно), что примерно на $0,20\text{В}$ положительнее пиков на $i, E(t)$ -зависимости в фоновом растворе. Интересно, что ограничение области анодного сканирования потенциалом $0,55\text{В}$ и проведение восьми последовательных анодно/катодных циклов поляризации приводит к исчезновению единственного пика ЭО глицина. Полагают [149], что это связано с блокированием поверхности накапливающимися ионами CN^- . Данная точка зрения разделяется и в [101, 102], однако, не исключено и ингибирующее воздействие оксидов золота. Действительно, если многократное циклирование потенциала проводить в области $-0,55 \div 0,25\text{В}$, исключающей образование оксидов золота, депрессии пиков окисления Gly^- не происходит.

Приведем, в заключение, сводку характеристических частот колебаний применительно к основным предполагаемым продуктам и интермедиатам ЭО глицина (табл. 1.9).

Видно, что спектроскопически различить CN^- , OCN^- и $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ даже в растворенном состоянии весьма сложно. То же касается $\text{CN}_{(ads)}^-$ и $\text{CN}_{(sol)}^-$, интервал частот колебаний которых практически перекрывается. Весьма полезным, в плане отнесения частотного отклика, должно быть выявление роли электродного потенциала в изменении интенсивности оптического сигнала.

Данные FTIR- и SERS-измерений на Au- и Pt-электродах
в глицинсодержащих щелочных средах

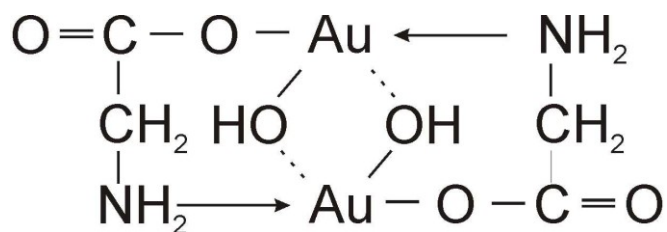
№ п/п	Интервал значений, см ⁻¹	Отнесение	Примечание	Источник
1	3160	$NH_3^+ K COO^-$		237, 238
2	2926	CH ₂	антисим. валентные	239
3	2851	CH ₂	сим. валентные	239
4	2344	CO ₂		240
5	2360	CO ₂		239
6	2230	AuCN		101
7	2168	$OCN^-_{(aq)}$		101
8	2123-2012	$OCN^-_{(ads)}$		102, 149
9	2123-2109	$CN^-_{(ads)}$	биполярная полоса	226, 227, 232
10	2100	CN^-		240
11	2169	$CN^-_{(aq)}$		102
12	2146	$Au(CN)_{2(aq)}^-$		101
13	2145	$Au(CN)_{2(aq)}^-$		102
14	2140	$Au(CN)_{2(aq)}^-$		149
15	1830	$\&O_{(ads)}$		226, 227
16	1690	HCOO ⁻		149
17	1650	НОН		101
18	1583	$\&H_2$	деформ.	101
19	1520	NH ₂ CH ₂ COOH _(aq)		238
20	1480	NH ₂ CH ₂ COOH _(aq)		238
21	1483	CH ₃	антисим. деформ.	239
22	1410	$\&OO^-_{(ads)}$		227
23	1402	CO_3^{2-}		101
24	1382	CH ₃	сим. деформ	239
25	1305	HCO_3^-		101

1.4.4. Хелатообразование и анодное растворение золота в глицинсодержащих растворах

Изучение процессов растворения [101, 102, 149, 171] и комплексообразования золота, в том числе с участием аминокислот и пептидов [241-245], в настоящее время привлекает все больше внимания ввиду развития микробиологических методов переработки золотосодержащих руд [246] и высокой биологической активности благородных металлов [33]. Способность аминокислот давать комплексные соединения достигается выраженным электронодонорным эффектом атомов азота

и склонностью атомов кислорода карбоксильной группы к образованию хелатного кольца.

Восстановление металла при взаимодействии Au(I) с аминокислотой не происходит, т.к. образуется комплексное соединение с двумя анионами глицина [241, 242]. В случае золота (III) координационное число по аниону аминокислоты также равно двум, но состав комплекса изменяется [245]:



Под действием потенциала в щелочном растворе глицин окисляется, а продукты его окисления – цианид-ионы [101, 102, 149, 171] – связывают золото в комплексы $[\text{Au}(\text{CN})]^-$ и $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$. Более детальное обсуждение этого вопроса выходит за рамки поставленных в работе задач.

Глава 2. Объекты и методы исследования

2.1. Электрохимические измерения

2.1.1. Электроды, растворы, ячейка

В качестве рабочих использовали гладкие поликристаллические золотые электроды с видимой площадью поверхности $S=0,23\text{см}^2$, а также Au(Au)-электрод. Последний представлял собой золотую пластину с площадью видимой поверхности $2,83\text{см}^2$, на которую электрохимически осаждали золото из раствора $\text{HAu}(\text{Cl})_4$ при плотности катодного тока 10 мА/см^2 .

Стандартная подготовка поверхности гладких Au-электродов включала зачистку и полировку с водной суспензией оксида магния, полировку на сухой замше до зеркального блеска, а также многократную промывку дистиллированной водой и фоновым раствором. Последний готовили растворением навески гидроксида натрия (квалификации х.ч.) в бидистиллированной воде. Растворы глицина с концентрациями $5 \cdot 10^{-3} \div 2 \cdot 10^{-1}$ моль/дм³ получены растворением навески препарата фирмы «Merck» в соответствующем растворе гидроксида натрия с учетом изменения его кислотности ввиду протекания реакций протонирования/депротонирования, меняющих соотношение между основными молекулярными формами аминокислоты.

Количественную оценку изменения уровня pH проводили, используя значения констант диссоциации карбоксильной и аминогрупп глицина. Исходя из аналитической концентрации фонового раствора и раствора аминокислоты (в форме цвиттер-ионов), составляли уравнения материального баланса:

$$c_{AK}^0 = [AK^-] + [AK^\pm] + [AK^+]; \quad (2.1)$$

$$[H^+] + [AK^+] + [Na^+] = [OH^-] + [AK^-], \quad (2.2)$$

где c_{AK}^0 - исходная концентрация аминокислоты

Численное решение уравнений (2.1) и (2.2) проводили методом простой интеграции с использованием программы Mathcad. Расчет показал, что различие между pH рабочего и фонового растворов увеличивается с ростом концентрации глицина (табл. 2.1). Поэтому кислотность рабочих растворов корректировали пу-

тем растворения навески глицина в растворе щелочи такой концентрации, чтобы конечные значения рН рабочего и фоновых растворов совпадали (табл.2.2).

Таблица 2.1

Исходные значения рН в щелочных водных растворах глицина.

Концентрация глицина, М	С _{NaOH} , М				
	0,01	0,05	0,1	0,5	1,0
0,0	11,96	12,61	12,89	13,54	13,83
0,005	11,66	12,61	12,93	13,65	13,95
0,01	10,74	12,52	12,84	13,53	13,83
0,03	9,34	12,26	12,80	13,63	13,94
0,05	8,95	11,06	12,59	13,49	13,81
0,07	8,87	10,04	12,43	13,59	13,93
0,1	8,60	9,60	11,18	13,44	13,79
0,2	8,37	9,17	9,65	13,43	13,86

Таблица 2.2

Концентрация растворов гидроксида натрия, скорректированная с учетом изменения рН до уровня 0,1М исходного раствора при растворении необходимой навески глицина

c _{NaOH} , М	0,10	0,10	0,12	0,13	0,15	0,17	0,20	0,30
c _{Gly} , М	0	0,005	0,01	0,03	0,05	0,07	0,10	0,20

Растворы подвергали деаэрации х.ч. аргоном в системе заполнения, а затем в ячейке в течение 1,5÷2 часов. Остаточный уровень молекулярного кислорода не превышал ~2,7 мкг/дм³.

В экспериментах использовали трехэлектродную стеклянную ячейку с разделенным катодным и анодным пространствами. Перед заполнением рабочим раствором ячейку обязательно продували аргоном.

Вспомогательным электродом служила Pt(Pt) сетка. Электрод сравнения – хлоридсеребряный (насыщенный) – соединялся с рабочим пространством ячейки посредством капилляра Лuggина. Все потенциалы в работе приведены относи-

тельно потенциала стандартного водородного электрода; опыты проводили при 298К.

2.1.2. Циклическая вольтамперометрия

Потенциодинамические $i, E(t)$ -кривые получали с помощью потенциостатов IPC-Compact и IPC-Pro MF. Подготовленный согласно методике (п. 2.1.1) рабочий электрод дополнительно подвергали электрохимической активации, изменяя потенциал по схеме, представленной на рис. 2.1.

Активирующее действие предподготовки, согласно [249, 250] связано с восстановлением оксидов, удалением электроактивных примесей и образованием на поверхности дополнительных активных центров адсорбции.

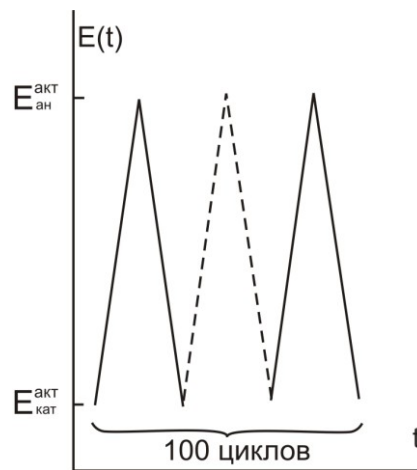


Рис. 2.1. Программа электрохимической активации поверхности золотого электрода в растворе при фона $E_{ан}^{акт} = 1,2В$; $E_{кат}^{акт} = -1,3В$; $v=0,50В/с$.

По завершению активирующей предподготовки получали циклические вольтамперограммы, стартуя от катодного потенциала в интервале скоростей сканирования $v=0,02\div 35В/с$. Аликвоту аминокислоты вводили в ячейку только после завершения электрохимической обработки поверхности металла.

2.1.3. Выявление фарадеевской составляющей измеряемого тока

Приведенные в работе плотности тока нормировали на видимую площадь поверхности рабочего электрода, а также последовательно корректировали на токи выделения водорода $i_{H^+|H_2}$, заряжения двойного электрического слоя i_C и восстановления следов молекулярного кислорода i_{O_2} . Полагали, что взаимное влия-

ние этих процессов отсутствует, а потому суммарная плотность тока i складывается:

$$i = i_F + i_{H^+|H_2} + i_{O_2} + i_C. \quad (2.3)$$

Естественно, что вклад каждой из составляющих зависит от рабочей области потенциалов, скорости его сканирования и рН среды.

Поправку на ток выделения водорода в каждом рабочем растворе проводили в интервале значений потенциала $-0,9 \div -0,1$ В, предварительно определив ток обмена РВВ на золоте, «тафелевский» коэффициент для этого процесса и учитывая, что $i_{H^+|H_2}$ отвечает катодной реакции. Вне указанного интервала потенциалов значение $i_{H^+|H_2}$ исчезающее мало при всех изучаемых рН рабочих сред.

Ток заряжения емкости двойного электрического слоя (ДЭС) рассчитывали, исходя из соотношения: $i_C = C \cdot dE / dt = C \cdot v$ где C – емкость ДЭС, а dE / dt – скорость сканирования потенциала. Необходимые данные о емкости двойного электрического слоя находили методом измерения импеданса [247, 248] в широкой области потенциалов с использованием комплекса IPC Compact-FRA. Анализ полученных таким образом диаграмм Нуквиста (рис.2.2а-в), осуществленный с помощью программного обеспечения Equivalent Circuits Solver (Ver.1.2), позволил установить эквивалентную схему замещения для описания процессов в системе Au|ОН⁻,H₂O (рис.2.2г).

Вплоть до значений потенциалов, отвечающих образованию на золоте оксида Au₂O₃, в эквивалентной схеме присутствуют емкости C_1 и C_2 (табл. 2.3). При этом величина емкости C_1 в области $E = -0,70 \div -0,50$ В практически не зависит от потенциала электрода и частоты переменного-токового сигнала, что позволяет отождествлять ее, согласно [248], с величиной емкости двойного электрического слоя.

Напротив, значение емкости C_2 несистематично изменяется с потенциалом, что, на наш взгляд, отражает изменение емкости, связанное с процессом адсорбции кислорода или водорода на золоте, т.е. C_2 представляет собой адсорбционную псевдоемкость. Кроме того, элементами эквивалентной схемы являются сопротивление раствора R_s , почти не зависящее от потенциала, и сопротивление R_1 ,

скорее всего, характеризующее процесс переноса заряда. Среднее, во всем интервале потенциалов, значение емкости ДЭС, отнесенное к единице видимой поверхности Au-электрода, составило $27,57 \pm 0,76$ мкФ/см².

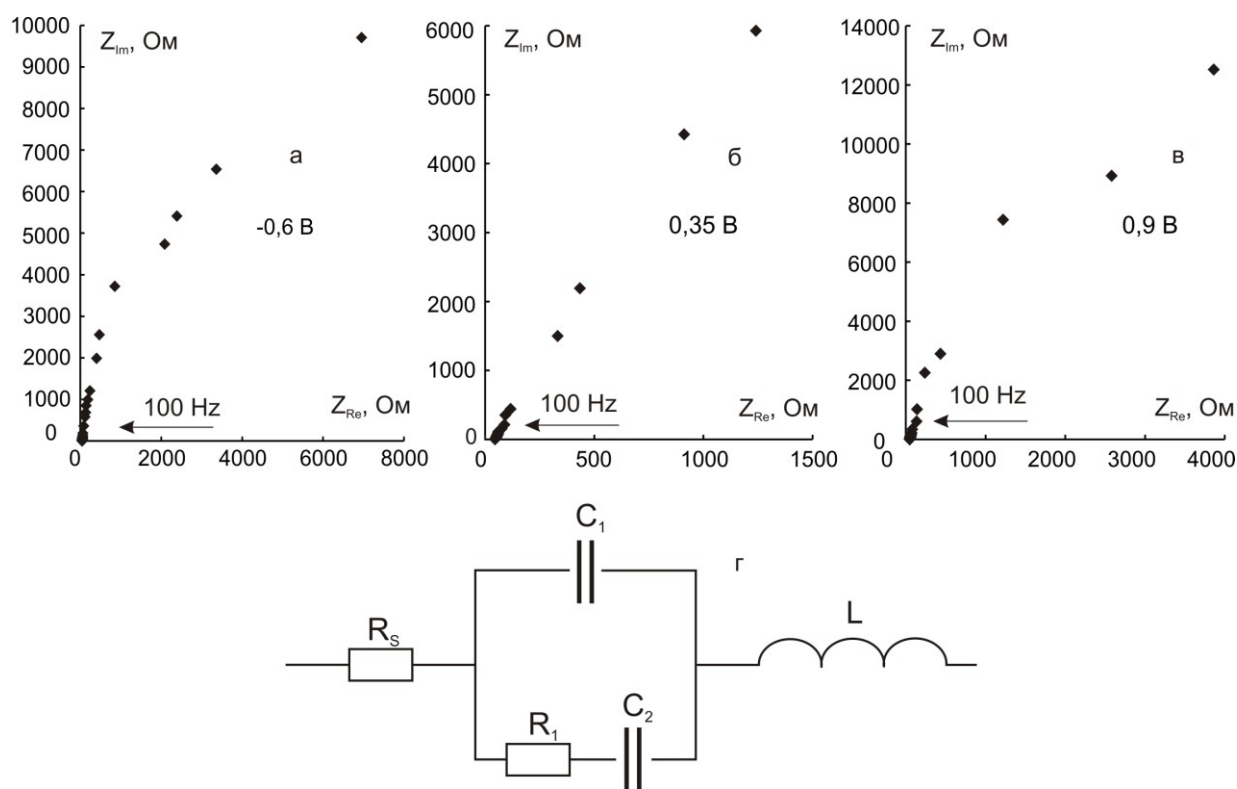


Рис. 2.2. Диаграммы Нуквиста для системы Au|OH⁻, H₂O, полученные при потенциалах -0,60В (а), 0,35В (б), 0,90В (в); эквивалентная схема замещения (г)

Таблица 2.3

Параметры импеданса границы раздела Au|OH⁻, H₂O

Потенциал, В	Параметр			
	C ₁ , мкФ	C ₂ , мкФ	R _s , Ом	R ₁ , Ом
-0,70	4,30±0,25	11,60±0,50	10,3±0,5	908±10
-0,60	5,44±0,39	1,49±0,05	7,6±0,4	1202±25
-0,10	5,78±0,35	5,30±0,32	5,4±0,3	1756±20
0,20	6,74±0,15	16,77±0,81	6,4±0,4	1970±35
0,35	5,69±0,12	14,64±0,68	5,3±0,5	705±7
0,50	4,65±0,17	5,32±0,23	6,1±0,3	688±6
0,90	2,67±0,19	0,75±0,05	5,7±0,7	167±10

С учетом поправок, циклическая вольтамперограмма, полученная в 0,1М фоновом растворе NaOH, представлена на рис. 2.3:

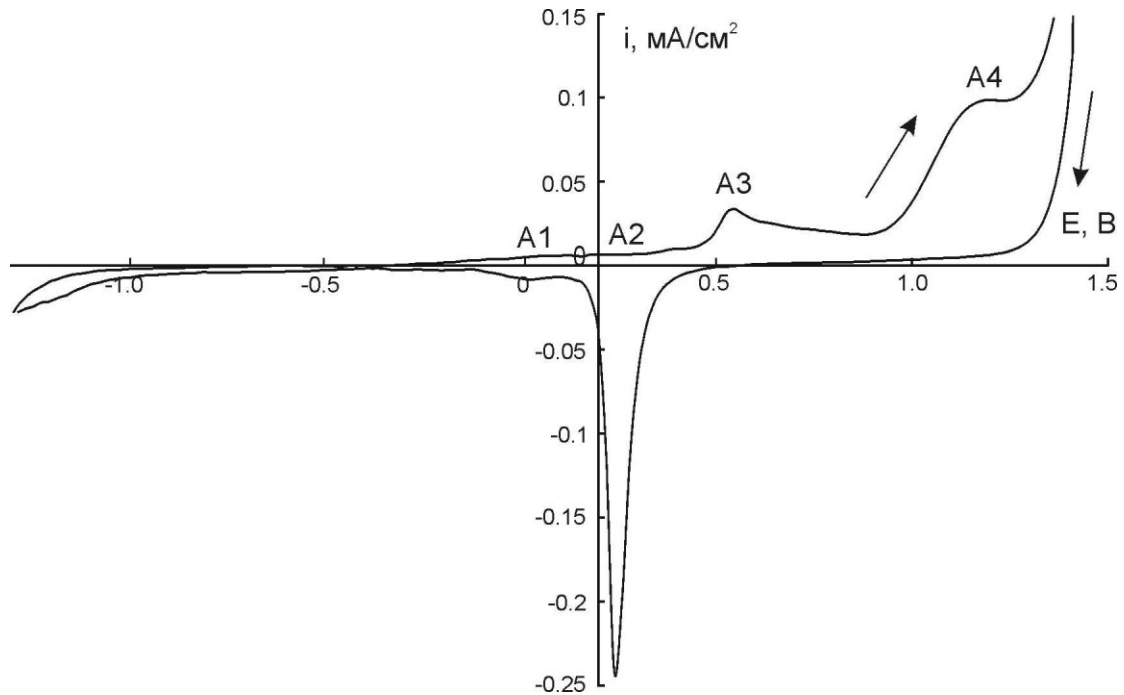


Рис. 2.3. Циклическая вольтамперограмма, полученная на золотом электроде в водном растворе 0,1М NaOH; скорость сканирования потенциала 0,10В/с.

2.1.4. Особенности измерения пиковых токов

Когда потенциалы максимумов двух различных электродных процессов размыты и достаточно близки между собой, резонно предположить, что какое-то время процессы, им соответствующие, протекают совместно. При этом на вольтамперограмме отражается не индивидуальный ток каждого, а суммарный. Полагали, что в исследуемой системе имеет место явное перекрытие пиков A1 и A2, а также A2, A3 и A3, A4.

Для корректного определения амплитуды таких максимумов нами использована методика, предложенная в [26]. Авторы рассматривают последовательное протекание двух перекрывающихся анодных процессов: $Red = Ox + n\bar{e}$ и $Red' = Ox' + n'\bar{e}$. На рис. 2.3 соответствующие парциальные анодные кривые обозначены (1) и (2), а опытная суммарная кривая - (3). Если принять, в первом приближении, что оба процесса протекают независимо, причем во всем интервале потенциалов, то $i_3(E) = i_1(E) + i_2(E)$. Отсюда следует, что получение парциальной кри-

вой для процесса (2) предполагает коррекцию суммарного тока на ток процесса (1), протекающего в области потенциалов второго пика (пунктирная линия на рис. 2.4). Зависимость $i_1 - E$ в области потенциалов протекания Red', Ox' -процесса представляет собой т.н. «базовую» линию для этого процесса.

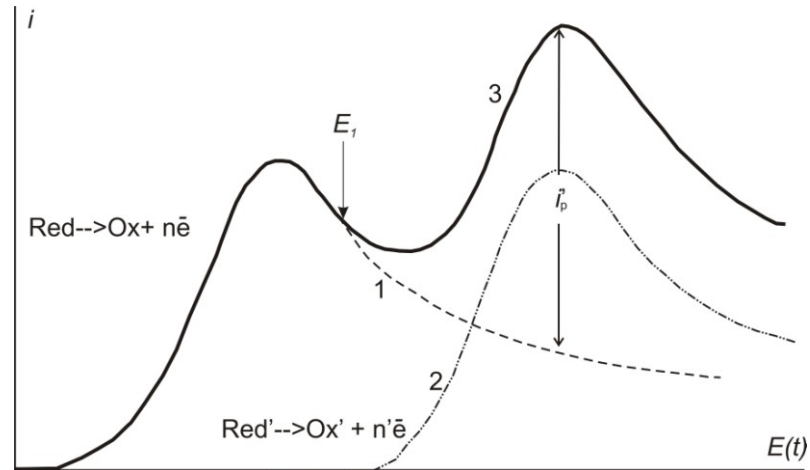


Рис. 2.4. Вольтамперограммы для: 1 – раствора Red, Ox -системы, 2 – раствора Red', Ox' -системы, 3 – суммарная кривая; i'_p – реальный ток второго максимума.

Для построения «базовой» линии авторами [26] использована следующая процедура: после прохождения потенциала первого максимума на i, E -зависимости и достижения потенциала E_1 (превышающего пиковое значение на $0,058/n$ В) сканирование потенциала прекращалось и потенциостатически фиксировался лишь спад тока $i_1 - t$. Предполагалось, что при данном потенциале процесс (2) еще не протекает. Зависимость $i_1 - t$, перестроенная в координатах $i_1 - v \cdot t$, по сути, и представляет «базовую» линию для процесса (2). Далее рассчитывался парциальный ток второго Red', Ox' -процесса по соотношению:

$$i_2(E) = i_3(E) - i_1(E). \quad (2.4)$$

К сожалению, методику корректировки пиковых токов на остаточные токи предыдущих процессов удалось использовать только для значений тока в пике A4 (рис. 2.5). Соответствующая корректировка пиковых токов A2 и A3 оказалась невозможной из-за малости значений токов.

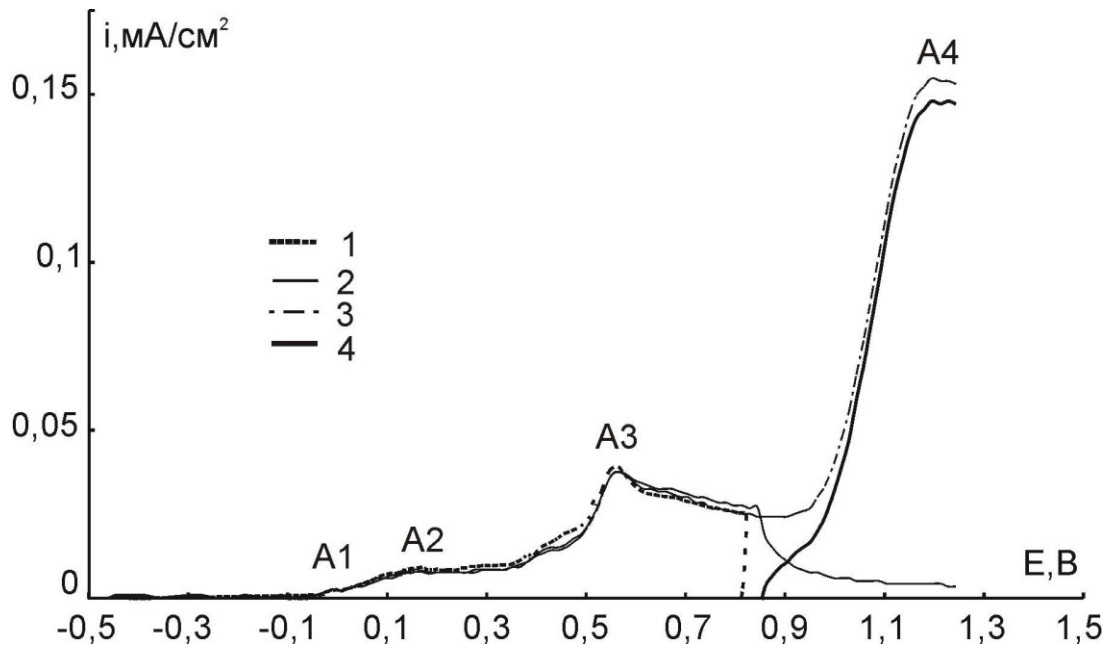


Рис. 2.5. Экспериментальные вольтамперограммы, полученные при $v=0,08\text{В/с}$ в $0,1\text{М}$ растворе NaOH . Исходные зависимости - (1) и (3), кривая спада тока, т.н. «базовая» линия - (2), скорректированная кривая в области потенциалов максимума $A4$ - (4).

2.1.5. Кулонометрия и атомно-абсорбционная спектроскопия

Для определения количества переходящего в раствор золота в ходе анодного процесса в системе $\text{Au}|\text{Gly}^-, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$, использовали метод атомно-абсорбционной спектроскопии. Анодный заряд величиной 16Кл пропускали через электрод при постоянном потенциале, соответствующем области потенциалов электроокисления глицина. Эксперимент проводили с использованием анализатора МГА 915 с электротермической атомизацией и зеемановской коррекцией неселективного поглощения (разрешающая способность по золоту составляет $0,25\text{мкг/дм}^3$, абсолютный предел обнаружения— 10пг). После пропускания заряда рабочие растворы разбавлялись в 10 раз и концентрированной соляной кислотой доводились до концентрации $c_{\text{HCl}}=1,5\text{моль/дм}^3$. Необходимый для калибровки раствор золота с концентрацией $c_{\text{Au}}=50\text{мкг/дм}^3$ готовили из стандартного образца ГСО-Аи. Определив массу золота в рабочем растворе g_{Au} , по закону Фарадея [247] рассчитывали парциальный заряд $Q_{\text{Ox}}^{\text{Au}} = g_{\text{Au}} zF / M_{\text{Au}}$, затраченный на образование растворимых продуктов золота. Здесь M_{Au} —молярная масса золота ($196,97\text{г/моль}$), $z=3$, $F=96485\text{ Кл/моль}$ – число Фарадея.

2.2. Адсорбционные измерения

В работе использовали достаточно широко применяемые [193, 246-249] методы изучения адсорбции: снятия кривых заряжения, получения сложных катодно-анодных потенциостатических импульсов тока, *in situ* отражательную ИК-спектроскопию с Фурье-преобразованием сигнала (FTIR-спектроскопию).

2.2.1. Метод снятия кривых заряжения

Кривая заряжения представляет собой зависимость потенциала электрода от количества пропущенного через систему электричества $\Delta Q = I\Delta t$. Получение данных о заряде двойного электрического слоя методом снятия кривых заряжения требует выполнения определенных условий. Необходимо исключить возможность растворения материала электрода, электровосстановления кислорода и (или) водорода, а также протекание электродных процессов с участием различных электрохимически активных примесей. С этой целью измерения проводят лишь в области потенциалов, где соответствующие фарадеевские процессы не протекают. Условия снятия кривых заряжения разработаны А.Н Фрумкиным и А.И. Шлыгиным для платинированного платинового электрода [247].

В работе использовался золоченый золотой электрод–Au(Au). Исследования проводили в гальваностатическом режиме при силе тока $I=0,50\text{мА}$. Электрод, подвергнутый предварительной анодно-катодной активации (рис.2.6), потенциостатически выдерживали в течение четырехсот секунд при различных потенциалах адсорбции в растворе 0,1М NaOH. Затем, уже в гальваностатическом режиме поляризации, записывали E, t -кривую до выхода потенциала на постоянное значение.

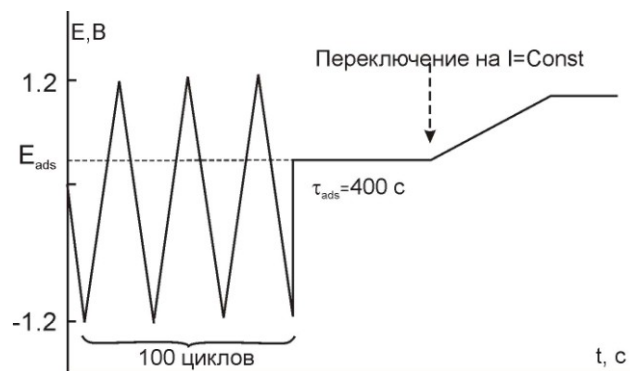


Рис 2.6. Схема снятия кривой заряжения на Au(Au)-электроде в 0,1М растворе NaOH

2.2.2. Метод потенциостатических катодно-анодных импульсов

Метод основан на оценке изменения заряда электрода, связанном с адсорбционным вытеснением с поверхности адсорбированных атомов каким-либо поверхностно-активным компонентом раствора [255]. Его применение возможно при соблюдении следующих условий:

- на поверхности электрода за время импульса не происходит окисление адсорбата, а само золото не окисляется адсорбированным кислородом;
- уменьшение количества адсорбированного кислорода происходит только вследствие заполнения части активных центров адсорбированным веществом, при этом не происходит уменьшения адсорбции кислорода из-за снижения энергии их связи с поверхностью в присутствии адсорбата.

Измерения проводили на гладком Au-электроде по программе, приведенной на рис.2.7.

В данном случае $E_{ads}^{[O]}$ – потенциал адсорбции атомарного кислорода; $\tau_{ads}^{[O]}$ – длительность его анодного накопления, а $\tau_{des}^{[O]}$ – время десорбции адсорбированных частиц.

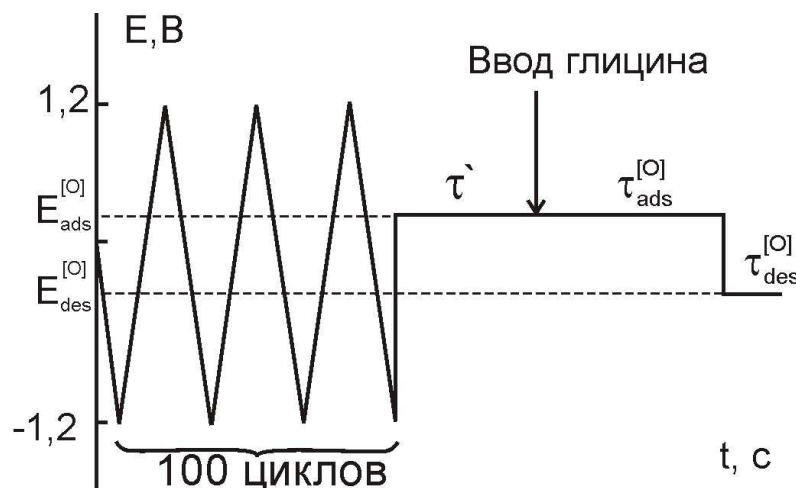


Рис. 2.7. Схема изменения потенциала Au-электрода в опытах по изучению адсорбции аминокислоты методом вытеснения атомарного кислорода.

Перед началом опыта Au-электрод в фоновом растворе подвергали стандартной анодно-катодной активации, циклически изменяя потенциал со скоростью 0,5В/с (см. п. 2.3). После активации на электрод потенциостатически подавали потенциал адсорбции $E_{ads}^{[O]}$, соответствующий на вольтамперограмме области

адсорбции атомарного кислорода и выдерживали при этом потенциале в течение $\tau' = 30$ с. Полагали, что этого времени достаточно для полной ионизации следов атомарного водорода, накопившегося на поверхности электрода за период его активации. Не прекращая поляризацию, вводили в фоновый раствор аликвоту глицина и выдерживали электрод определенное время $\tau_{ads}^{[O]}$. Затем на электрод подавали потенциал, отвечающий десорбции кислорода - $E_{des}^{[O]}$; продолжительность этого процесса ($\tau_{des}^{[O]}$), подобранная экспериментально, составляла 1,9с. Значения потенциала и длительность импульса десорбции подбирались таким образом, чтобы с одной стороны не происходил процесс десорбции органического вещества, а с другой – чтобы за это время в растворе фона успевал пройти заряд $q_{\phi}^{[O]}$, соответствующий монослойному заполнению поверхности золота атомарным кислородом.

Удельная величина заряда, прошедшего через электрод в ходе десорбции монослоя атомарного кислорода в фоновом растворе, составляет 0,420 мКл/см² [255].

Степень заполнения поверхности Θ^{Gly} в присутствии аниона глицина находили по изменению количества электричества, затраченного на образование монослоя адсорбированного кислорода [247]

$$\Theta^{Gly} = \frac{q_{\phi}^{[O]} - q^{Gly}}{q_{\phi}^{[O]}}, \quad (2.5)$$

где $q_{\phi}^{[O]}$ - плотность заряда в фоновом растворе, а q^{Gly} - в растворе глицина. В свою очередь, сами величины зарядов получены интегрированием соответствующих i, t -зависимостей.

2.2.3. In-situ отражательная FTIR-спектроскопия

Измерения проводили на FTIR-спектрометре «Vertex-70» в тонкослойной электрохимической ячейке с оптически прозрачным окном из CaF₂. Угол падения луча составлял 70°. В качестве рабочего использовали гладкий полированный золотой электрод, электроды сравнения и вспомогательный изготавливали из листовой платины.

Ячейку заполняли предварительно деаэрированным раствором. Рабочий электрод размещался напротив оптического окна таким образом, чтобы заполненный раствором зазор между ними не превышал 1 мкм. Интерферометрическое сканирование (32 цикла) проводили в потенциостатическом режиме, последовательно ступенчато изменяя потенциал электрода в анодном направлении, начиная с бестокового потенциала $E(0)$ с помощью комплекса IPC-Compact. В качестве базового использовали ИК-спектр отражения, полученный при бестоковом потенциале. Все ИК-спектры представлены в нормализованной форме, в виде $\Delta I/I$ [228], где ΔI - разность интенсивностей спектров при заданном и базовом потенциалах.

2.3. Определение истинной площади поверхности золотых электродов

Для нахождения истинной площади поверхности электрода требуется знание фактора шероховатости его поверхности f_r . Электрохимические способы определения f_r основаны на адсорбции и десорбции монослоя некоторых частиц, для которых известна или, по крайней мере, воспроизводима площадь поверхности, приходящаяся на одну адсорбированную частицу [256]. Для определения истинной площади гладкого золота, воспользовались методом катодно-анодных импульсов тока, а в случае Au(Au)-электрода – методом снятия кривой заряжения.

2.3.1. Определение истинной площади гладкого золота

Известно [255, 257], что для адсорбции на истинной поверхности металла площадью 1см^2 одного монослоя атомов кислорода, через систему необходимо пропустить заряд, равный $0,420\text{мКл}$ (q_{mon}). При этом отношение экспериментально полученной при заданном потенциале величины q к величине q_{mon} дает значение фактора шероховатости поверхности.

Согласно [258], в качестве рабочего потенциала адсорбции кислорода $E_{\text{ads}}(\text{O}_2)$ из вольтамперограмм был выбран потенциал $+1,0\text{ В}$. Схема определения f_r показана на рис. 2.8. После стандартной подготовки поверхности электроду сообщали потенциал адсорбции OH^- ($E_{\text{ads}}(\text{OH}^-)$) ионов, также выбранный из данных ЛВА и выдерживали в течение двух минут. Затем переключались на потенциал адсорбции кислорода ($E_{\text{ads}}(\text{O}_2)$), длительность импульса составляла 2с и далее – на

потенциал десорбции частиц ($E_{\text{des}}(\text{O}_2)$) с выдержкой при нем 1,9с. Время выдержки и потенциал десорбции подбирали так, чтобы заряды, прошедшие через золотой электрод во время адсорбции и десорбции, были максимально близки. Фактор энергетической неоднородности поверхности f_r находили по уравнению:

$$f_r = q_{E_{\text{ads}}(\text{O}_2)} / q_{\text{mon}} \quad (2.6)$$

Будучи найденным по катодным зарядам, он составил $1,94 \pm 0,021$, а по анодным – $1,92 \pm 0,057$. Полученные значения f_r хорошо согласуются с данными [259], полученными при аналогичной процедуре электрохимической активации электрода.

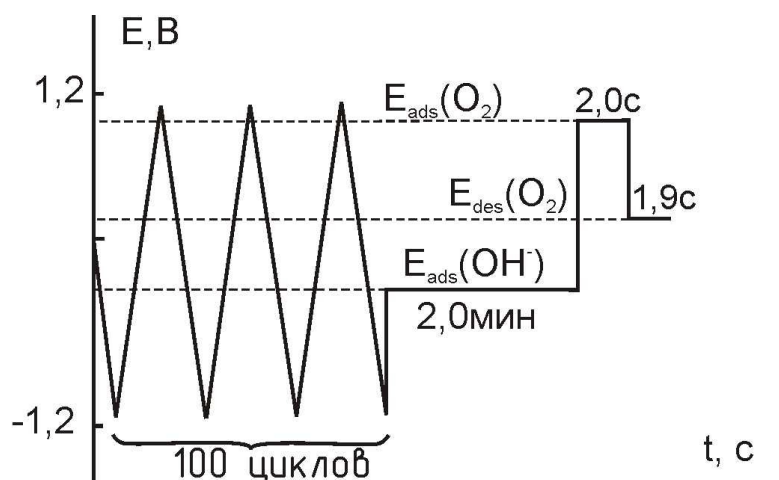


Рис. 2.8. Схема изменения потенциала для определения истинной площади поверхности гладкого золотого электрода в растворе 0,1М NaOH

2.6.2. Определение истинной площади поверхности Au(Au)-электрода

Для определения фактора шероховатости и, соответственно, истинной площади золоченого золотого электрода воспользовались методикой, описанной в п. 2.4.1 для снятия кривой заряджения. Расчет прошедшего в гальваностатическом режиме через систему Au(Au)|OH⁻, H₂O заряда проводили в области потенциалов адсорбции кислородсодержащих частиц ($E = -0,05 \div 1,0\text{В}$). Силу тока задавали на уровне 0,50мА, удельный заряд, обеспечивающий адсорбцию монослоя кислорода, полагали равным $0,420\text{мКл/см}^2$ [255, 257]. По результатам эксперимента фактор шероховатости поверхности используемого в экспериментах Au(Au)-электрода f_r оказался равен $8,19 \pm 0,51$, а истинная площадь поверхности – $23,44 \pm 1,7\text{см}^2$. Значение f_r достаточно устойчиво воспроизводилось от опыта к опыту.

2.4. Обработка результатов измерения

Статистическая обработка результатов измерений проведена по стандартной методике и включала определение следующих параметров [260]:

- среднего значения \bar{x} измеренной величины x :

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n} \quad (2.6)$$

- среднеквадратичного отклонения:

$$S = \sqrt{\sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2 / n(n-1)}, \quad (2.7)$$

где x_i - результат i -го измерения величины x ; n - число измерений;

- доверительного интервала для величины x :

$$\Delta x = t_{0,95}(n) \cdot S_x, \quad (2.8)$$

где $t_{0,95}$ – коэффициент Стьюдента, выбранный на уровне доверительной вероятности 0,95.

Глава 3. Диагностические критерии кинетики Ох, Red- реакции в методе линейной вольтамперометрии для условий соадсорбции реагентов и продуктов по изотермам общего типа

3.1. Постановка задачи

В [23] дана теория метода линейной вольтамперометрии гетерогенной Ох, Red-реакции, протекающей кинетически необратимо либо квазиравновесно, и сопровождаемой недиссоциативной заместительной, с вытеснением одной молекулы воды, адсорбцией продукта или реагента по изотерме общего типа. Показано, что основные диагностические критерии метода ЛВА применительно к окислительно-восстановительной реакции, осложненной какой-либо одной адсорбционной стадией [24-31], инвариантны к выбору типа адсорбционной изотермы. Тем не менее, в общем случае гетерогенная Ох, Red-реакция, скорее всего, протекает с заместительной соадсорбцией как реагента, так и продукта, а также вытеснением произвольного числа молекул воды каждой частицей адсорбата. Такая ситуация ранее не была исследована.

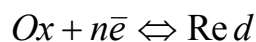
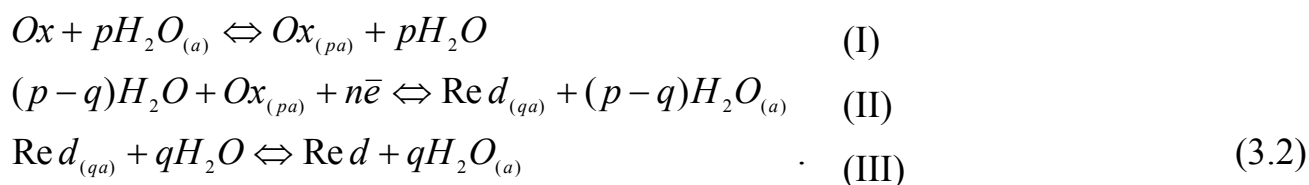
Для выявления критериальных параметров метода ЛВА, полагали, следуя [24, 261, 262, 263], что характер функциональной связи между стандартной свободной энергией Гиббса ΔG^0 процесса адсорбции каждого из реагентов со степенью заполнения им поверхности электрода Θ остается таким же, что и при равновесии, т.е. когда $\Theta = \Theta^e$:

$$\Delta G^0(\Theta^e) = \Delta G^0(0) + RT\psi(\Theta^e). \quad (3.1)$$

Здесь $\psi(\Theta^e)$ - функция, аналогичная представленным в табл. 1.1. Во всех случаях $\psi(0)=0$, а по мере увеличения Θ^e функция $\psi(\Theta^e)$ всегда возрастает. Тем самым учитывается, что в ходе заполнения поверхности электрода адсорбатом изначально отрицательное значение $\Delta G^0(\Theta^e)$ снижается по абсолютной величине. Допущения о доминирующем адсорбционном накоплении того или иного реагента, как и каких-либо предположений по характеру межчастичных взаимодействий в дан-

ном случае не требуется. Также отсутствует необходимость выбора одной и той же изотермы адсорбции для Ox- и Red-форм, нет и ограничений по диапазону изменений Θ .

Как и в [23], затруднения диффузионного подвода или отвода реагентов предполагались отсутствующими, а поверхность электрода считалась неизменной во времени. Полагали, что как при анодной, так и катодной поляризации потенциал электрода линейно изменяется, начиная от исходного, равновесного значения E^e , по аналогичному (1.61) уравнению. При этом появление на поверхности каких-либо труднорастворимых соединений, способных повлиять на адсорбцию реагентов, исключено во всем интервале изменения потенциала. Также принимали, что поверхностная Ox, Red-реакция одностадийна, а заместительная адсорбция каждой из частиц сопровождается вытеснением разного, в общем случае, числа молекул воды, каждая из которых занимает один адсорбционный центр (a):



Исходная система уравнений материального баланса для поиска текущих значений Θ_{Ox} и Θ_{Red} такова:

$$\Gamma \frac{d\Theta_{Ox}}{dt} = (\vec{v}_I - \bar{v}_I) - (\vec{v}_{II} - \bar{v}_{II}) \quad (3.3a)$$

$$\Gamma \frac{d\Theta_{Red}}{dt} = (\vec{v}_{II} - \bar{v}_{II}) - (\vec{v}_{III} - \bar{v}_{III}) \quad (3.3b)$$

$$\Theta_{Ox} + \Theta_{Red} + \Theta_{H_2O} = 1. \quad (3.3b)$$

Здесь \vec{v} и \bar{v} - скорости прямой и обратной реакции в соответствующей стадии, а Γ – плотность активных центров адсорбции на единице истинной поверхности электрода; их природа не конкретизируется, а общее количество считается неизменным. Данная система уравнений может быть существенно упрощена, если опи-

раться на допущение о квазиравновесности обеих адсорбционных стадий во всей области изменения электродного потенциала:

$$\vec{v}_I \approx \vec{v}_I \quad (3.4a)$$

$$\vec{v}_{III} \approx \vec{v}_{III} \quad (3.4б)$$

Заметим, что условия (3.4a) и (3.4б) вовсе не исключают зависимости Θ_{Ox} и Θ_{Red} от E , а значит и от t , поскольку

$$\Gamma \frac{d\Theta_{Ox}}{dt} \approx -(\vec{v}_{II} - \vec{v}_{II}) \quad (3.5a)$$

$$\Gamma \frac{d\Theta_{Red}}{dt} \approx (\vec{v}_{II} - \vec{v}_{II}). \quad (3.5б)$$

Переходя к токовым единицам скорости реакции и учитывая, что $dE = vdt$, представим (3.5a) и (3.5б) иным образом:

$$i = \vec{i} - \vec{i} = nF\Gamma v \frac{d\Theta_{Ox}}{dE} = -nF\Gamma v \frac{d\Theta_{Red}}{dE} \quad (3.6)$$

где i – результирующий ток, непосредственно измеряемый в цепи поляризации. Ясно, что при значительной анодной поляризации электрода $\vec{i} \gg \vec{i}$, а поскольку $d\Theta_{Ox}/dE > 0$ и $d\Theta_{Red}/dE < 0$, то $i \approx \vec{i} \equiv i_a > 0$. При заметной катодной поляризации характер изменения Θ_{Ox} и Θ_{Red} с потенциалом меняется на противоположный, а потому $i \approx \vec{i} \equiv i_c < 0$.

Во всем интервале изменений E выполняется важное регулирующее соотношение:

$$d\Theta_{Ox}(E)/dE = -d\Theta_{Red}(E)/dE \quad (3.7)$$

Дифференцируя (3.3в) по потенциалу и принимая во внимание (3.7), приходим к заключению, что $d\Theta_{H_2O}/dE = 0$, а, следовательно $\Theta_{H_2O} = Const$. Физический смысл этого результата в следующем: накопление продукта Ox, Red-реакции при любом направлении ее протекания не сопровождается изменением степени заполнения поверхности молекулами воды, если адсорбция Ox- и Red-форм не осложняется их диссоциацией, димеризацией и т.д.

3.2. Стадия переноса заряда кинетически необратима

Парциальные плотности токов поляризации и разряда в стадии II схемы (3.2) таковы:

$$\vec{i} = nF\Gamma\vec{k}\Theta(E)_{Red} \exp\left\{\frac{-\beta[\Delta G_{Ox}^0(\Theta_{Ox}) - \Delta G_{Red}^0(\Theta_{Red})]}{RT}\right\} \exp\left\{\frac{\beta nF}{RT}E\right\} \quad (3.8)$$

$$\vec{i} = nF\Gamma\vec{k}\Theta(E)_{Ox} \exp\left\{\frac{\alpha[\Delta G_{Ox}^0(\Theta_{Ox}) - \Delta G_{Red}^0(\Theta_{Red})]}{RT}\right\} \exp\left\{-\frac{\alpha nF}{RT}E\right\}, \quad (3.9)$$

где

$$\vec{k} = k_s^v \exp\left\{-\frac{\beta nF}{RT}E^0\right\} \exp\left\{-\frac{\beta nF}{RT}\Delta\varphi_{OHP}\right\} \quad (3.10)$$

$$\vec{k} = k_s^v \exp\left\{\frac{\alpha nF}{RT}E^0\right\} \exp\left\{\frac{\alpha nF}{RT}\Delta\varphi_{OHP}\right\} \quad (3.11)$$

$$k_s^0 = \alpha \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta\tilde{C}_{\neq}}{RT}\right). \quad (3.12)$$

Здесь α и β – коэффициенты переноса заряда в прямой и обратной реакции; E^0 – стандартный потенциал; ΔG_{\neq}^0 – стандартная свободная энергия Гиббса процесса активации стадии II при ее нулевой стандартной энергии Гиббса; α – трансмиссионный коэффициент; k и h – постоянные Больцмана и Планка, а $\Delta\varphi_{OHP}$ – скачок внутреннего электростатического потенциала между внешней плоскостью Гельмгольца и объемом раствора. Использование кажущихся формально-кинетических констант скоростей \vec{k} и \vec{k} в формулах (3.8) и (3.9) предполагает, что структура двойного слоя (при наличии фонового электролита в достаточной концентрации) практически не меняется в ходе Ox, Red-превращения, а потому влияние активностей реагентов a_{Ox} и a_{Red} , а также E на $\Delta\varphi_{OHP}$ крайне слабое.

Функции $\Delta G_{Ox}^0(\Theta_{Ox})$ и $\Delta G_{Red}^0(\Theta_{Red})$ описываются формулами типа (3.1), при этом $\Delta G_{Ox}^0(0) = -RT \ln B_{Ox}^0$, а $\Delta G_{Red}^0(0) = -RT \ln B_{Red}^0$, где B_{Ox}^0 и B_{Red}^0 – константы равновесия стадий (I) и (III) в рамках модели Ленгмюровской заместительной адсорбции.

Из вида (3.8) объективно следует наличие максимума на парциальной \vec{i}, E - зависимости (рис. 3.1) при некотором потенциале E_a^m . Действительно, с ростом анодного потенциала множитель $\exp(\beta nF / RT)$ растет, тогда как степень заполнения $\Theta_{\text{Red}}(E)$ должна лишь снижаться.

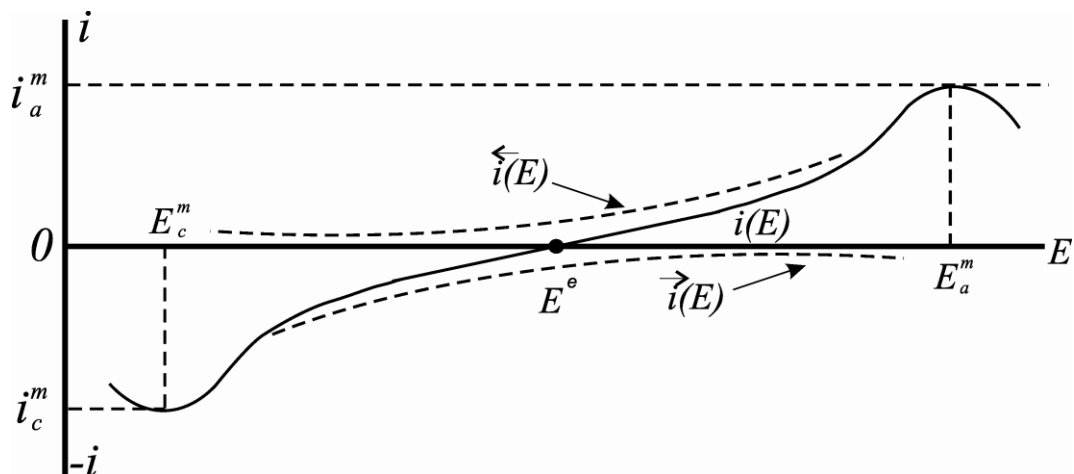


Рис. 3.1. Схема изменения результирующего и парциальных токов с потенциалом в условиях линейной вольтамперометрии

Если значения E_a^m и E^e достаточно различаются, то примерно при том же потенциале максимума можно ожидать появление пика и на анодной ветви вольтамперограммы, построенной по токам i . Отсюда следует, что в ходе анодной поляризации электрода должны одновременно выполняться два условия:

$$d\vec{i}/dE|_{E_a^m} = 0 \quad (3.13a); \quad d\vec{i}/dE|_{E_a^m} \approx 0. \quad (3.13b)$$

Отметим, что условие (3.13b) вовсе не отражает наличие экстремума на парциальной \vec{i}, E - кривой, а лишь указывает, что в данном случае ток \vec{i} весьма слабо меняется с потенциалом.

Аналогичным образом резонно ожидать появления максимума на \vec{i}, E - и i, E - зависимостях, снятых при катодной поляризации электрода. Потенциал максимума E_c^m на вольтамперограмме теперь будет расположен отрицательнее равновесного потенциала E^e , соответственно

$$d\vec{i}/dE|_{E_c^m} = 0 \quad (3.14a); \quad d\vec{i}/dE|_{E_c^m} \approx 0. \quad (3.14b)$$

Из соотношения (3.7) с учетом наличия максимумов тока на анодной и катодной вольтамперограммах следует:

$$d\Theta_{Ox} / dE \Big|_{E_a^m} = -d\Theta_{Red} / dE \Big|_{E_a^m} \quad (3.15a)$$

$$d\Theta_{Ox} / dE \Big|_{E_c^m} = -d\Theta_{Red} / dE \Big|_{E_c^m}. \quad (3.15b)$$

3.2.1. Анодный процесс

Подставив (3.8) и (3.9) в (3.13a) и (3.13б) соответственно, получим, с учетом (3.1):

$$\frac{d\Theta_{Ox}}{dE} \Big|_{E_a^m} + \left\{ \alpha \cdot \Theta_{Ox} \left[\frac{d\psi_{Ox}(\Theta_{Ox})}{d\Theta_{Ox}} \cdot \frac{d\Theta_{Ox}}{dE} - \frac{d\psi_{Red}(\Theta_{Red})}{d\Theta_{Red}} \cdot \frac{d\Theta_{Red}}{dE} \right] \right\} \Big|_{E_a^m} = \frac{\alpha nF}{RT} \Theta_{Ox} \Big|_{E_a^m} \quad (3.16)$$

$$\frac{d\Theta_{Red}}{dE} \Big|_{E_a^m} + \left\{ \beta \cdot \Theta_{Red} \left[\frac{d\psi_{Ox}(\Theta_{Ox})}{d\Theta_{Ox}} \cdot \frac{d\Theta_{Ox}}{dE} - \frac{d\psi_{Red}(\Theta_{Red})}{d\Theta_{Red}} \cdot \frac{d\Theta_{Red}}{dE} \right] \right\} \Big|_{E_a^m} = \frac{\beta nF}{RT} \Theta_{Red} \Big|_{E_a^m} \quad (3.17)$$

Обозначим, для краткости: $\Theta_{Ox}(E) \Big|_{E_a^m} \equiv \Theta_{Ox}^{m,a}$; $\Theta_{Red}(E) \Big|_{E_a^m} \equiv \Theta_{Red}^{m,a}$. Заполнения поверхности реагентами при потенциале пика параметрически зависят от их объемных активностей a_{Ox} и a_{Red} , выбор которых отнюдь не является произвольным. Действительно, в условиях анодной поляризации электрода обязательно $\Theta_{Ox}^{m,a} > \Theta_{Ox}^e$, но $\Theta_{Red}^{m,a} < \Theta_{Red}^e$, откуда следует наличие еще одного, дополнительного, условия выявления максимума на i_a, E - зависимости: $\Theta_{Ox}^e < \Theta_{Red}^e$. Для модели ленгмюровской адсорбции оно принимает наиболее простой вид:

$$a_{Ox} B_{Ox}^0 / a_{Red} B_{Red}^0 < 1. \quad (3.18)$$

Выполнимость (3.18) обеспечивается тем обстоятельством, что обычно при течении реакции в анодном направлении $a_{Red} \gg a_{Ox}$, тогда как адсорбционная активность Ox и Red изначально считается сопоставимой. Однако в случае, когда адсорбционная активность Ox все же заметно выше, чем Red, условие (3.18) нарушается, а характерный адсорбционный максимум тока на анодной вольтамперограмме вообще будет отсутствовать.

Умножив (3.16) на $\beta \cdot \Theta_{Red}^{m,a}$, а (3.17) – на $\alpha \cdot \Theta_{Ox}^{m,a}$ и сложив, приходим к соотношению, справедливому лишь при потенциале максимума:

$$\frac{(d\Theta_{Ox}/dE)|_{E_a^m}}{(d\Theta_{Red}/dE)|_{E_a^m}} = -\frac{\alpha \Theta_{Ox}^{m,a}}{\beta \Theta_{Red}^{m,a}}, \quad (3.19)$$

из которого, с привлечением (3.16а), следует:

$$\alpha \cdot \Theta_{Ox}^{m,a} = \beta \cdot \Theta_{Red}^{m,a}. \quad (3.20)$$

Сочетая (3.19) и (3.20), найдем из (3.16):

$$d\Theta_{Red}(E)/dE|_{E_a^m} = -\beta \frac{nF}{RT} \Theta_{Red}^{m,a} / (1 + \beta \cdot \Theta_{Red}^{m,a} \cdot A_a^m), \quad (3.21)$$

где $A_a^m = (d\psi_{Ox}/d\Theta_{Ox} + d\psi_{Red}/d\Theta_{Red})|_{E_a^m}$. Подставив (3.21) в (3.6б), получим формулу для амплитуды анодного пика:

$$i_a^m = q_{mon} \frac{nF}{RT} \nu \cdot \frac{\beta \cdot \Theta_{Red}^{m,a}}{1 + \beta \cdot \Theta_{Red}^{m,a} \cdot A_a^m} \quad (3.22)$$

где $q_{mon} = nF\Gamma$ - заряд, отвечающий монослойному заполнению поверхности адсорбатом. Сочетание (3.8) с (3.22) приводит к выражению для потенциала пика:

$$E_a^m = \frac{RT}{nF} [\psi_{Ox}(\Theta_{Ox}^{m,a}) - \psi_{Red}(\Theta_{Red}^{m,a})] + \frac{2,3RT}{\beta nF} \lg \left[\frac{\beta q_{mon} \nu}{kRT\Gamma B_{Ox}^\nu B_{Red}^{-\beta} (1 + \beta \cdot \Theta_{Red}^{m,a} \cdot A_a^m)} \right]. \quad (3.23)$$

Из (3.22) и (3.23) следует, что $i_a^m \sim \nu$, а $E_a^m \sim \lg \nu$, однако лишь в случае, если значения $\Theta_{Ox}^{m,a}$ и $\Theta_{Red}^{m,a}$ не зависят от скорости сканирования потенциала. В последнем можно убедиться, переписав условие (3.3в) применительно к E_a^m и учитывая, что при постоянстве a_{Ox} и a_{Red} значение Θ_{H_2O} остается неизменной величиной при любом потенциале, в том числе и равновесном:

$$\Theta_{Ox}^{m,a} + \Theta_{Red}^{m,a} = 1 - \Theta_{H_2O}^e. \quad (3.24)$$

Подставив (3.20) в (3.24), получим

$$\Theta_{Ox}^{m,a} = \beta(1 - \Theta_{H_2O}^e) \quad (3.25a); \quad \Theta_{Red}^{m,a} = \alpha(1 - \Theta_{H_2O}^e). \quad (3.25б)$$

Следовательно, заполнения поверхности электрода реагентами при потенциале анодного пика действительно постоянны, а значит, критериальные соотношения (3.22) и (3.23) метода линейной анодной вольтамперометрии справедливы вне зависимости от типа адсорбционной изотермы.

Характер изменения степени заполнения поверхности адсорбатом и скорости анодной реакции с потенциалом отражен на рис. 3.2.

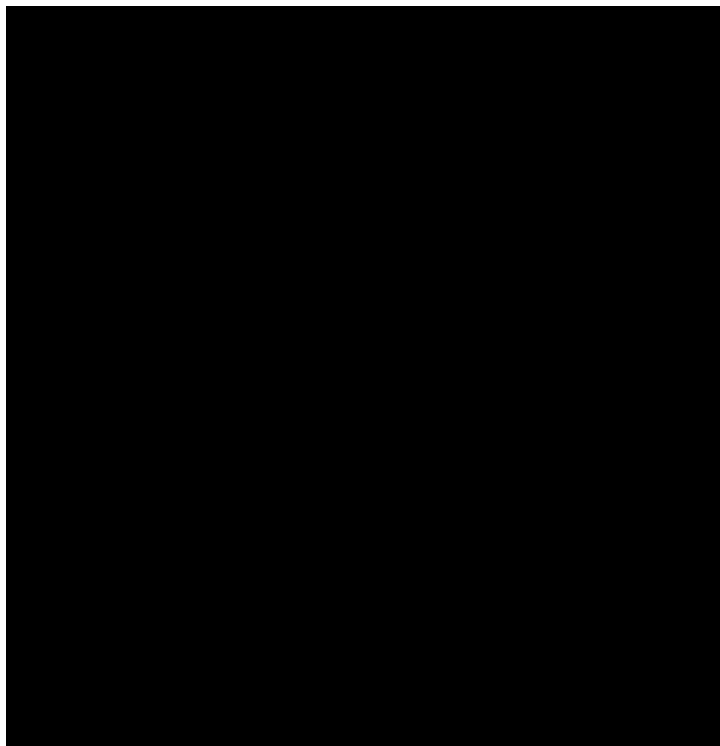


Рис. 3.2. Схема влияния v на заполнение поверхности электрода реагентами, ток и потенциал анодного пика для случая, когда $\alpha=\beta=1/2$, скорость сканирования $v_2 > v_1$, а Ox, Red-реакция кинетически необратима

3.2.2. Катодный процесс

Поскольку при катодной реакции $\Theta_{Ox}^e < \Theta_{Ox}^{m,c}$, а $\Theta_{Red}^e > \Theta_{Red}^{m,c}$, то условие выявления катодного максимума на i_c, E - зависимости теперь таково: $\Theta_{Ox}^e > \Theta_{Red}^e$, соответственно знак неравенства (3.18) должен смениться на противоположный. Заметим, что даже в случае $a_{Ox} \gg a_{Red}$ данное условие может оказаться невыполнимым, если $B_{Ox} \ll B_{Red}$, т.е. адсорбция Ox-формы очень слабая; пик на катодной вольтамперограмме при этом вообще будет отсутствовать.

Для получения параметров катодного пика тока исходными теперь являются формулы (3.14а) и (3.14б). Подставив в них выражения (3.8) и (3.9) для парциальных токов и после ряда преобразований, приходим к соотношению, аналогичному (3.20). Из которого, в конечном итоге, получим:

$$|i_c^m| = q_{mon} \frac{nF}{RT} v \cdot \frac{\alpha \Theta_{Ox}^{m,c}}{1 + \alpha \Theta_{Ox}^{m,c} \cdot A_c^m} \quad (3.26)$$

$$E_c^m = \frac{RT}{nF} [\psi_{Ox}(\Theta_{Ox}^{m,c}) - \psi_{Red}(\Theta_{Red}^{m,c})] - \frac{2,3RT}{\alpha nF} \lg \left[\frac{\alpha q_{mon} \nu}{\bar{k} RT \Gamma B_{Ox}^{-\alpha} B_{Red}^{\alpha} (1 + \alpha \Theta_{Ox}^{m,c}) \cdot A_c^m} \right]. \quad (3.27)$$

При записи (3.26) и (3.27) использованы следующие обозначения:

$$\Theta_{Ox}(E)|_{E_c^m} = \Theta_{Ox}^{m,c}; \quad \Theta_{Red}(E)|_{E_c^m} = \Theta_{Red}^{m,c}; \quad A_c^m = (d\psi_{Ox}/d\Theta_{Ox} + d\psi_{Red}/d\Theta_{Red})|_{E_c^m}.$$

Степени заполнения поверхности реагентами при потенциале катодного пика $\Theta_{Ox}^{m,c}$ и $\Theta_{Red}^{m,c}$ связаны между собой соотношениями типа (3.20) и (3.24), а, значит, не зависят от ν . Последнее позволяет считать, что и в случае катодной Ox , Red -реакции, осложненной адсорбцией, критериальные соотношения метода ЛВА остаются инвариантны к типу изотермы.

3.3. Стадия перехода заряда квазиравновесна

Вновь обратимся к формулам (3.8) и (3.9) для парциальных токов стадии II, но примем во внимание, что теперь $\bar{i} \approx \tilde{i}$. Отсюда сразу следует:

$$\frac{\Theta_{Ox}(E)}{\Theta_{Red}(E)} = \frac{\bar{k} R^{\nu}}{k B_{Red}^{\nu}} \cdot \exp \left\{ -[\psi_{Ox}(\Theta_{Ox}) - \psi_{Red}(\Theta_{Red})] \right\} \exp \left\{ \frac{nF}{RT} E \right\}. \quad (3.28)$$

Дифференцируя (3.28) по потенциалу и привлекая соотношение (3.7), которое выполняется и в данном случае, приходим к базовой формуле:

$$\frac{d\Theta_{Ox}(E)}{dE} = \frac{nF}{RT} \frac{\Theta_{Ox}(E)}{1 + \frac{\Theta_{Ox}(E)}{\Theta_{Red}(E)} + A \cdot \Theta_{Ox}(E)}, \quad (3.29)$$

в которой $A = (d\psi_{Ox}/d\Theta_{Ox} + d\psi_{Red}/d\Theta_{Red})$.

3.3.1. Анодный процесс

Из (3.6a) с учетом (3.29) сразу получим:

$$i_a(E) = q_{mon} \nu \frac{nF}{RT} \cdot \frac{\Theta_{Ox}(E)}{1 + \frac{\Theta_{Ox}(E)}{\Theta_{Red}(E)} + \Theta_{Ox}(E) \cdot A}. \quad (3.30)$$

Если исходное предположение о наличии максимума на i_a, E - зависимости справедливо, то $(di_a/dE)|_{E_a^m} = 0$. Данное условие при подстановке (3.30) приводит к соотношению:

$$\Theta_{Ox}(E)|_{E_a^m} \approx \Theta_{Red}(E)|_{E_a^m}, \quad (3.31)$$

совпадающему с (3.20), если $\alpha=\beta=1/2$. При этом (3.30) приобретает окончательный вид:

$$i_a^m = q_{mon} \frac{nF}{RT} v \cdot \frac{\Theta_{Red}^{m,a}}{2 + \Theta_{Red}^{m,a} \cdot A_a^m}, \quad (3.32)$$

а формула (3.28) может быть преобразована следующим образом:

$$E_a^m = \frac{2,3RT}{nF} [\psi_{Ox}(\Theta_{Ox}^{m,a}) - \psi_{Red}(\Theta_{Red}^{m,a})] - \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{\bar{i}_R}{k B_{Red}} \quad (3.33)$$

Поскольку равенство (3.24) остается справедливым, то из него с учетом (3.31) следует:

$$\Theta_{Ox}^{m,a} = \Theta_{Red}^{m,a} = \frac{1}{2} (1 - \Theta_{H_2O}^e). \quad (3.34)$$

3.3.2. Катодный процесс

Плотность катодного тока $i_c(E)$ определяется теми же соотношениями (3.6а) и (3.6б), меняется лишь знак производных $d\Theta_{Ox}/dE$ и $d\Theta_{Red}/dE$. В итоге формулы (3.32) и (3.33) остаются справедливыми и для параметров катодного тока:

$$|i_c^m| = q_{mon} v \frac{nF}{RT} \cdot \frac{\Theta_{Ox}^{m,c}}{2 + \Theta_{Ox}^{m,c} \cdot A_c^m} \quad (3.35)$$

$$E_c^m = \frac{2,3RT}{nF} [\psi_{Ox}(\Theta_{Ox}^{m,c}) - \psi_{Red}(\Theta_{Red}^{m,c})] - \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{\bar{i}_R}{k B_{Red}} \quad (3.36)$$

а заполнения $\Theta_{Ox}^{m,c}$ и $\Theta_{Red}^{m,c}$ также связаны формулой типа (3.34).

Отсутствие влияния v как на $\Theta_{Ox}^{m,a}$, $\Theta_{Red}^{m,a}$, так и $\Theta_{Ox}^{m,c}$ и $\Theta_{Red}^{m,c}$ означает, что и при обратимом протекании стадии разряда/ионизации, осложненной адсорбцией реа-

гентов, значения как $i_a^m \sim v$, так и $i_c^m \sim v$, однако теперь положение пиков на обеих ветвях вольтамперограммы не зависит от скорости сканирования потенциала.

Полученные уравнения (3.32), (3.35) и (3.33), (3.36) характеризуют пиковый ток и положение максимума соответственно на анодной и катодной ветвях вольтамперограммы. В рамках наиболее простой модели ленгмюровской адсорбции, когда $\psi=0$ и справедливо упрощенное условие $\alpha=\beta=1/2$, из (3.32) и (3.35) можно сразу оценить и поверхностную концентрацию адсорбата при потенциале соответствующего пика:

$$\Gamma_{Ox}^{m,a} = \Gamma_{Red}^{m,a} = \frac{2RT}{(nF)^2} \left(\frac{di_a^m}{dv} \right) \quad (3.37a)$$

$$\Gamma_{Ox}^{m,c} = \Gamma_{Red}^{m,c} = \frac{2RT}{(nF)^2} \left(\frac{d|i_c^m|}{dv} \right). \quad (3.37b)$$

Более точный расчет значений Γ_{Ox}^m и Γ_{Red}^m требует знания Γ , а также конкретизации вида зависимостей $\psi_{Ox}(\Theta_{Ox})$ и $\psi_{Red}(\Theta_{Red})$, т.е. типа изотермы. Учитывая, что $\Gamma_{Ox}^{m,a} = nF\Theta_{Ox}^{m,a}$, $\Gamma_{Red}^{m,a} = nF\Theta_{Red}^{m,a}$, $\Gamma_{Ox}^{m,c} = nF\Theta_{Ox}^{m,c}$ и $\Gamma_{Red}^{m,c} = nF\Theta_{Red}^{m,c}$, по формулам типа (3.25) несложно оценить величину $\Theta_{H_2O}^e$. Отсюда, привлекая выражение (3.36), записанное для равновесного потенциала, можно найти суммарную равновесную поверхностную концентрацию Ох- и Red-форм, т.е. $\Gamma_{Ox}^e + \Gamma_{Red}^e$; сами же значения Γ_{Ox}^e и Γ_{Red}^e остаются неизвестными.

3.4. Диагностические критерии линейной вольтамперометрии для Ох, Red-реакции с соадсорбцией реагентов

Влияние v на параметры пика задается полученными выше формулами, учитывающими степень обратимости электрохимической стадии и направление сканирования потенциала; найденные из них диагностические критерии сведены в табл. 3.1.

Влияние скорости сканирования потенциала на амплитуду и потенциал анодного пика на вольтамперограмме при $a_{Ox}=Const$ и $a_{Red}=Const$

Критерий	Ох, Red-реакция необратима		Ох, Red-реакция квазиравновесна	
	анодный процесс	катодный процесс	анодный процесс	катодный процесс
$\frac{d \lg i^m}{d \lg v}$	1	1	1	1
$\frac{dE^m}{d \lg v}$	$\frac{2,3RT}{\beta nF}$	$-\frac{2,3RT}{\alpha nF}$	0	0

Видно, что степень обратимости стадии разряда/ионизации может быть установлена по характеру воздействия скорости сканирования на положение пика, т.е. на величину E^m , но не по ее влиянию на пиковый ток.

Характер концентрационной зависимости параметров пика рассмотрим на примере анодной реакции. Привлекая (3.22) и (3.32), используя (3.25а) и (3.25б), а также условие $\beta \cdot \Theta_{Red}^{m,a} \cdot A_a^m \ll 1$, получим, что вне зависимости от степени кинетической обратимости электрохимической стадии:

$$\left. \frac{d \lg i_a^m}{d \lg a_{Red}} \right|_{a_{Ox,v}} = \frac{d \lg \Theta_{Red}^{m,a}}{d \lg a_{Red}} = -\frac{a_{Red}}{(1 - \Theta_{H_2O}^e)} \cdot \frac{d \Theta_{H_2O}^e}{da_{Red}}. \quad (3.38)$$

Влияние активности Red на E_a^m оценивали, опираясь на (3.23) и (3.30):

$$\left. \frac{dE_a^m}{d \lg a_{Red}} \right|_{a_{Ox,v}} = -\frac{2,3RT}{nF} a_{Red} \cdot \frac{d \Theta_{H_2O}^e}{da_{Red}} \begin{cases} \left(\beta \frac{d\psi_{Ox}}{d\Theta_{Ox}} - \alpha \frac{d\psi_{Red}}{d\Theta_{Red}} \right) \Big|_{E_a^m} & \text{(необр.)} \\ \left(\frac{d\psi_{Ox}}{d\Theta_{Ox}} - \frac{d\psi_{Red}}{d\Theta_{Red}} \right) \Big|_{E_a^m} & \text{(квазиравн.)} \end{cases}. \quad (3.39)$$

Полученные формулы применимы и для катодной реакции, но требуют формальной замены: $\Theta_{Red}^{m,a} \rightarrow \Theta_{Ox}^{m,c}$; $E_a^m \rightarrow -E_c^m$; $i_a^m \rightarrow |i_c^m|$, при этом подстановка a_{Ox} в (3.32) и (3.33) вместо a_{Red} приводит к выражениям, отражающим влияние активности Ox-формы.

Совместное использование условий (3.4а) и (3.4б) позволяет найти $\Theta_{H_2O}^e$:

$$\Theta_{H_2O}^e = \frac{1}{1 + \frac{a_{Ox}}{a_{H_2O}} \exp\left\{-\frac{[\Delta G_{Ox}^0(\Theta_{Ox}^e) + z_{Ox}F\Delta\varphi_{OHP}]}{RT}\right\} + \frac{a_{Red}}{a_{H_2O}} \exp\left\{-\frac{[\Delta G_{Red}^0(\Theta_{Red}^e) + z_{Red}F\Delta\varphi_{OHP}]}{RT}\right\}}, \quad (3.40)$$

откуда следует, что $d\Theta_{H_2O}^e / da_{Red} < 0$ и $d\Theta_{H_2O}^e / da_{Ox} < 0$.

Концентрационные критерии ЛВА, найденные из (3.38) и (3.39) с учетом (3.40), приведены в табл.3.2.

Таблица 3.2

Влияние активностей Ox- и Red-форм на параметры пика при $v=Const$.

Критерий	Модель адсорбционных взаимодействий			
	ленгмюровская		неленгмюровская	
	$\left(\psi = 0; \frac{d\psi}{d\Theta} = 0\right)$	$\frac{d\psi_{Ox}}{d\Theta_{Ox}} > \frac{d\psi_{Red}}{d\Theta_{Red}}$	$\frac{d\psi_{Ox}}{d\Theta_{Ox}} = \frac{d\psi_{Red}}{d\Theta_{Red}}$	$\frac{d\psi_{Ox}}{d\Theta_{Ox}} < \frac{d\psi_{Red}}{d\Theta_{Red}}$
$\left. \frac{d \lg i^m}{d \lg a_{Red}} \right _{a_{Ox}} ; \left. \frac{d \lg i^m}{d \lg a_{Ox}} \right _{a_{Red}}$	>0	>0	>0	>0
$\left. \frac{d \lg E_a^m}{d \lg a_{Red}} \right _{a_{Ox}} ; \left. \frac{d \lg E_a^m}{d \lg a_{Ox}} \right _{a_{Red}}$	0	>0	0	<0
$\left. \frac{d \lg E_c^m}{d \lg a_{Red}} \right _{a_{Ox}} ; \left. \frac{d \lg E_c^m}{d \lg a_{Ox}} \right _{a_{Red}}$	0	<0	0	>0

Видно, что с ростом концентрации любого из участников реакции ток в пике вольтамперограммы увеличивается, причем независимо от направления сканирования потенциала (анодная или катодная поляризация), степени обратимости электрохимической стадии и модели адсорбционных взаимодействий. Более специфичным является изменение потенциала пика: с ростом как a_{Red} , так и a_{Ox} он облагораживается в анодной реакции и разблагораживается в катодной, но лишь если влияние поверхностной концентрации Ox на ψ_{Ox} выражено резче, чем Red на ψ_{Red} . Последнее имеет место, к примеру, в рамках темкинской 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 независимость потенциала максимума на вольтамперограмме от a_{Ox} или a_{Red} еще не может служить критерием адсорбционной модели,

реализуемой в ходе Ox, Red-реакции, однако уже сам факт изменения потенциала пика с концентрацией указывает на неленгмюровский характер адсорбции хотя бы одного из реагентов.

В заключение отметим, что все полученные результаты могут быть использованы и в случае, если на поверхности электрода присутствуют и иные частицы (анионы и катионы фонового электролита, ПАВ и т.д.), которые, однако, не принимают непосредственного участия в электрохимической стадии. В этом случае условие (3.3в) принимает вид:

$$\Theta_{Ox} + \Theta_{Red} + \Theta_{H_2O} + \sum \Theta_k = 1, \quad (3.41)$$

а применимость найденных уравнений для параметров пика обеспечивается формальной заменой $\Theta_{H_2O}^e$ в формулах (3.24), (3.25) и (3.34) на $(\Theta_{H_2O}^e + \sum \Theta_k^e)$; последняя характеристика также находится по (3.41).

Глава 4. Процессы адсорбции и электроокисления, протекающие в системе Au|OH⁻, H₂O

4.1. Электроокисление гидроксид-ионов в системе Au|OH⁻, H₂O

4.1.1. Определение области поверхностной электрохимической активности гидроксид-ионов на золоте

На Au-электроде, находящемся в водной среде, возможен широкий спектр Ox,Red-процессов с участием компонентов раствора, прежде всего OH⁻-ионов, если превышен равновесный электродный потенциал соответствующей реакции. Золото при этом чаще всего остается термодинамически стабильным. При определенных условиях, однако, возможны и процессы окисления самого металла с образованием кислородных соединений Au(I), Au(II) и Au(III), имеющих как адсорбционную, так и фазовую природу. Эти процессы не просто накладываются на целевую Ox,Red-реакцию с участием аминокислоты, но и способны заметно изменять ее кинетику, прежде всего через изменение состояния и величины доступной реакционной поверхности. Последнее исключает рассмотрение поверхностных Ox,Red-реакций на Au-электроде в водно-щелочной среде с позиций взаимонезависимых, параллельных реакций, и ставит вопрос о взаимном влиянии соответствующих электродных процессов. Более подробно этот момент будет обсуждаться в Главе 6.

В этом плане детальное изучение процессов на Au-электроде в фоновом щелочном электролите становится особо актуальным, поскольку служит «отправной точкой» для трактовки кинетических данных с участием целевого реагента. Поэтому установление основных стадий и кинетических закономерностей анодного поведения поликристаллического золота в системе Au|OH⁻, H₂O является первым этапом настоящего исследования.

Задачу по определению области электрохимической активности адсорбированных гидроксид-ионов решали методом циклической вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала. Основными измеряемыми параметрами метода являются потенциал максимума E_a^m на анодной ветви $i, E(t)$ -кривой и плотность фарадеевского тока в максимуме i_a^m . Согласно теоретической модели ЛВА, рас-

смотренной в Главе 3, значения E_a^m и i_a^m должны быть по-разному чувствительны к изменению скорости сканирования потенциала v и концентрации электроактивного реагента, в данном случае OH^- , в зависимости от степени кинетической обратимости лимитирующей стадии.

Предварительный анализ опытных данных показывает: количество анодных максимумов на вольтамперограмме, их положение и, особенно, амплитуда существенно зависят от скорости сканирования потенциала v (рис. 4.1). Пока последняя не превышает 1В/с , на анодной ветви циклограммы можно выделить четыре анодных максимума тока – A_1 , A_2 , A_3 и A_4 [264, 265]. Поскольку закономерности катодных процессов в рамках данной работы не рассматриваются, область катодных токов здесь (и повсюду далее) на рисунках не представлена.

С ростом v происходит увеличение амплитуды всех пиков и, в ряде случаев, смещение их потенциалов в анодном направлении. Это говорит о протекании в системе нескольких процессов, которые могут обладать различной природой и протекать как последовательно, так и параллельно.

Когда скорость сканирования потенциала становится выше 1В/с , максимум A_4 перестает фиксироваться на фоне резкого увеличения тока процесса выделения кислорода, при этом потенциал максимума A_3 значительно облагораживается (рис.4.1), а пик A_2 расплывается и, фактически, превращается в «плато».

На аналогичный, достаточно сложный, характер изменения тока с потенциалом по мере увеличения v указывают и авторы [69, 120, 129, 132], соотнося выявленные максимумы с различными продуктами превращения гидроксид-ионов либо с образованием соединений золота (I), (II) и (III) с кислородом (см. п. 1.3.3 и 1.3.4).

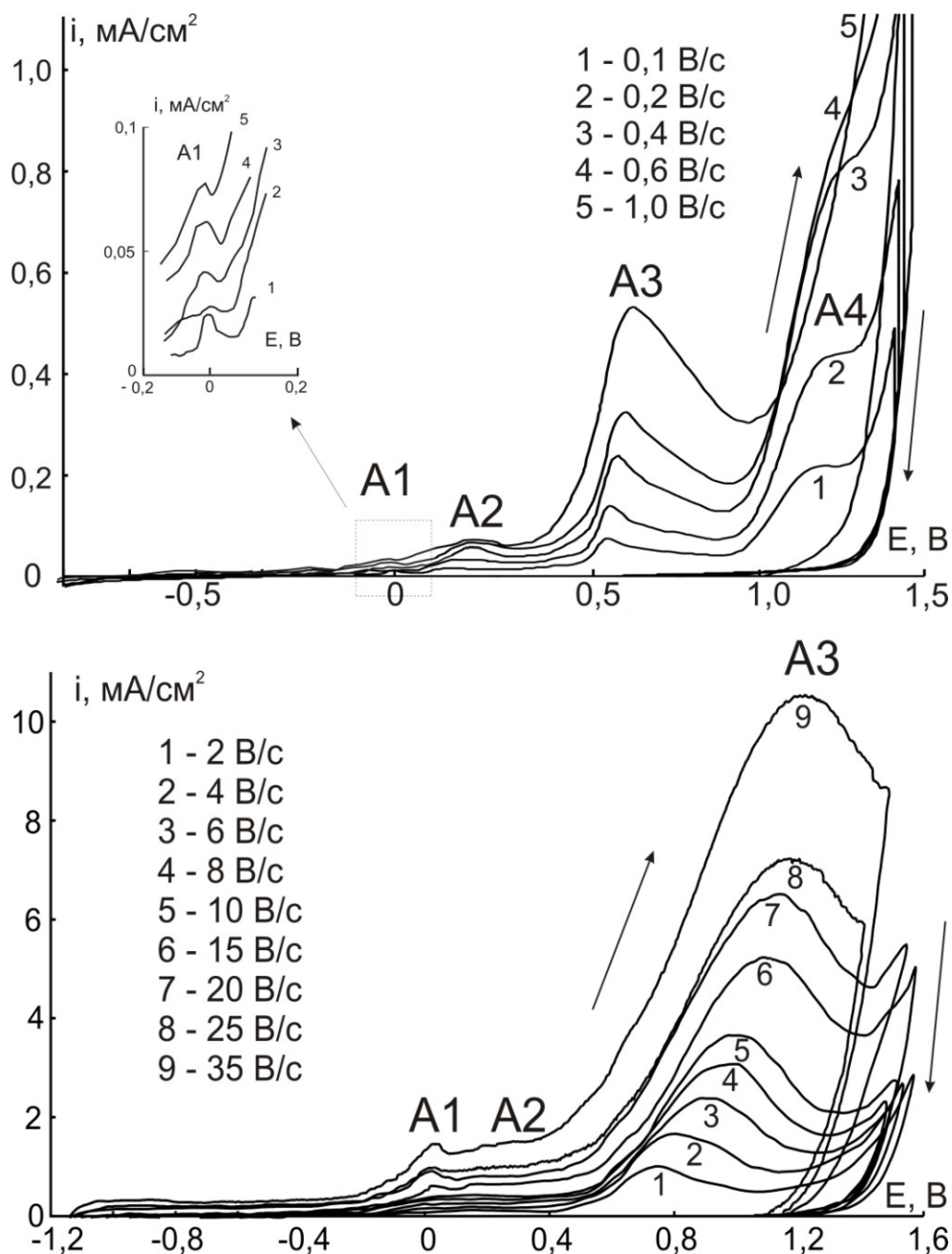


Рис. 4.1. Циклические вольтамперограммы, полученные на гладком золотом электроде в растворе 0,1М NaOH при различной скорости сканирования электродного потенциала.

4.1.2. Линейная анодная вольтамперометрия золота в фоновом щелочном растворе

Сделать вывод о кинетической природе процессов, отвечающих максимумам на ВАГ, можно после обработки экспериментальных кривых в рамках теории метода ЛВА (см. п. 3.4). Так, если стадия переноса заряда осложнена адсорбционным накоплением на электроде исходных веществ, продуктов реакции или интермедиатов, то зависимости $i_a^m - \nu$ должны быть линейными, причем вне зависи-

мости от степени обратимости электродной реакции. И лишь в том случае, когда линейной оказывается зависимость $i_a^m - v^{1/2}$, лимитирующей стадией процесса можно считать полубесконечную диффузию.

Установлено [264, 265], что амплитуды максимумов A1 и A2 линейно меняются с v во всем исследуемом интервале значений (рис. 4.2), при этом соответствующие прямые достаточно точно экстраполируются в начало координат. Токи в максимуме A3 также линейно увеличиваются с ростом скорости сканирования потенциала и экстраполируются в ноль, но лишь, если последняя не превышает 1В/с. При более высоких значениях скорости сканирования наклон зависимости $i_a^m - v$ слегка понижается, в итоге она уже не экстраполируется в начало координат. Это может свидетельствовать о протекании нескольких электродных реакций в области потенциалов данного максимума с участием разных продуктов, природа контролирующей стадии которых зависит от скорости сканирования.

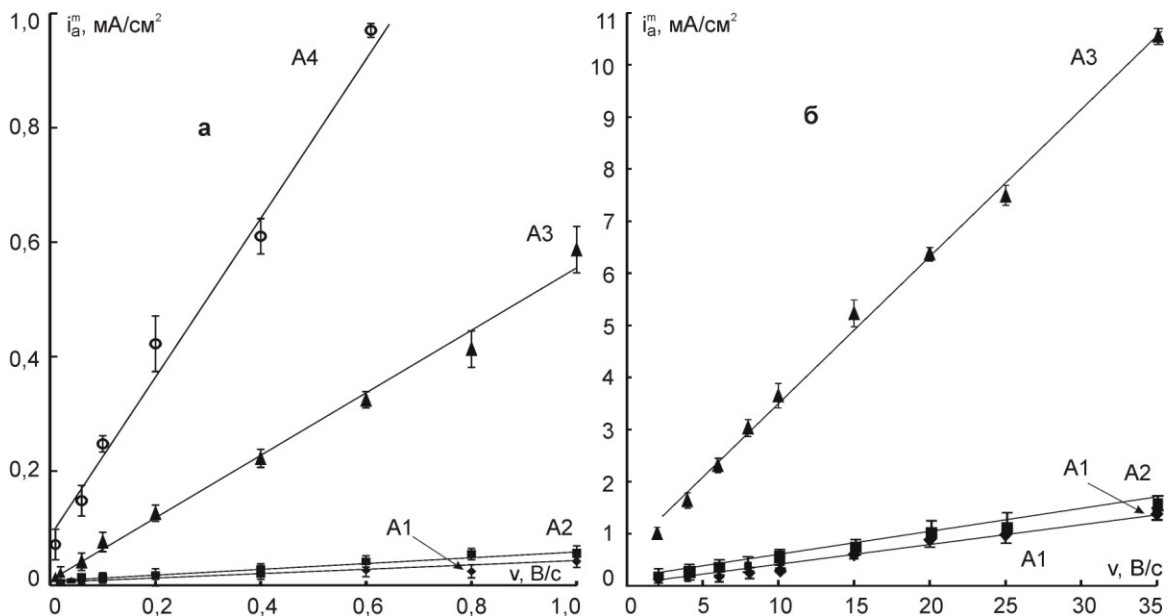


Рис. 4.2 Зависимости токов максимумов A1, A2 и A3 от скорости сканирования потенциала; $c_{OH^-}=0,1M$

Для пика A4 зависимость между амплитудой максимума и скоростью сканирования потенциала становится строго линейной уже в координатах $i_a^m - v^{1/2}$ (рис. 4.3). Это свидетельствует о сугубо диффузионном характере ограничений процесса в данной области потенциалов, на то же указывает и четкая экстраполяция данной зависимости в начало координат.

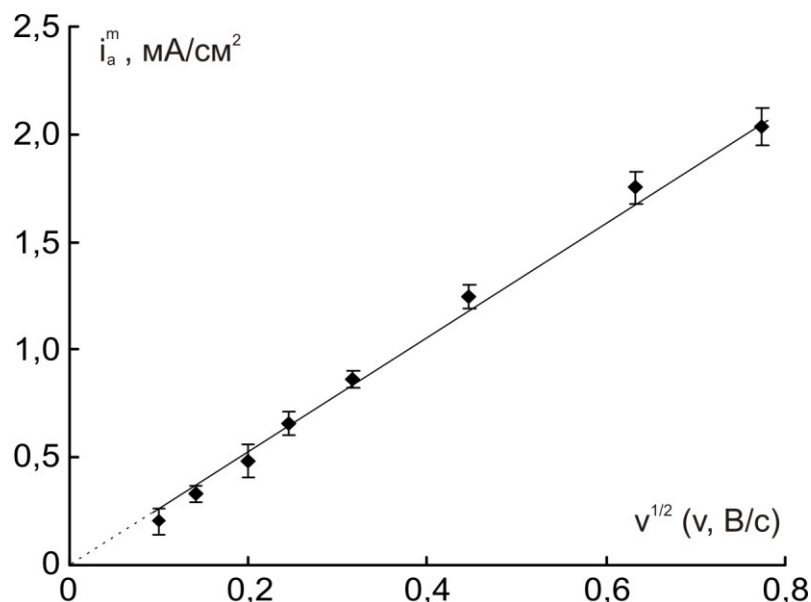


Рис. 4.3 Зависимость токов максимума А4 от квадратного корня из скорости сканирования потенциала; $c_{\text{OH}^-} = 0,1\text{M}$

На различие кинетических закономерностей электродных процессов в системе $\text{Au}|\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$ при изменении анодного потенциала и образование разных продуктов окисления указывает и величина параметра $d \lg i_a^m / d \lg v$, представляющего наклон соответствующих зависимостей (рис. 4.4).

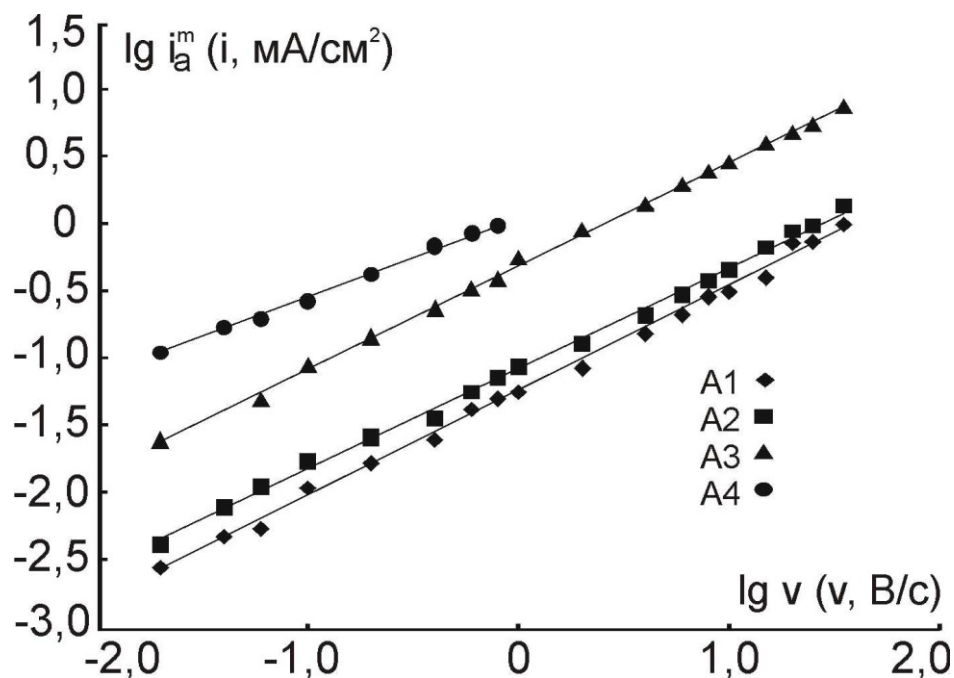


Рис. 4.4 Зависимость логарифма тока пика от логарифма скорости сканирования потенциала; $c_{\text{OH}^-} = 0,1\text{M}$

Для токов максимумов А1-А3 величина наклона близка к единице (табл.4.1.), что по теории метода ЛВА (п. 3.4) типично для электрохимического процесса в адсорбционном слое. Аналогичная величина для максимума А4 близка к 0,5, что указывает на реализацию диффузионных ограничений.

Таблица 4.1

Экспериментальные значения наклонов зависимостей тока и потенциала максимумов от скорости сканирования потенциала в 0,1М растворе NaOH

Пик Параметр	А1	А2	А3	А4
$\frac{d \lg i_a^m}{d \lg v}$	0,87±0,08	0,83±0,08	0,85±0,08	0,62±0,06
$\frac{dE_a^m}{d \lg v}$	0	0 ($v \leq 8\text{В/с}$) 0,12±0,01 ($v > 8\text{В/с}$)	0 ($v \leq 1\text{В/с}$) 0,37±0,03 ($v > 1\text{В/с}$)	0,07±0,01

Отметим, тем не менее, что опытные значения параметра $d \lg i_a^m / d \lg v$, даже с учетом ошибки эксперимента, все же несколько отличаются от теоретически ожидаемых величин, равных 1,0 – для осложненных адсорбцией кинетически необратимых реакций и 0,5 – для сугубо диффузионных стадий. Скорее всего, это связано с влиянием предшествующих и последующих стадий, которые не являются строго равновесными. Иная возможная причина – зависимость степени заполнения реагентами при потенциале пика от скорости сканирования, что не учитывалось при теоретическом анализе.

Вывод об обратимости Ох, Red-реакции можно сделать, зная характер влияния v на потенциал максимума E_a^m ; соответствующие данные представлены на рис. 4.5 и отражены в табл. 4.1. Процессы, протекающие в области потенциала максимума А1, идут обратимо и квазиравновесно, поскольку $dE_a^m / d \lg v = 0$. То же справедливо и для максимума А2, но только пока скорость наложения потенциала меньше 8В/с. Скорее всего, в достаточно широкой области потенциалов, охватывающей пики А1 и А2, на поверхности Au-электрода имеет место равновесная адсорбция ОН⁻-ионов, которые, по мере увеличения анодного потенциала и перетекания части заряда аниона гидроксила на металл, быстро образуют адсорбированные ион-радикалы $\dot{O}H^{(1-\gamma)-}$, а затем и монорадикалы $\dot{O}H$. В области по-

тенциалов пика A2 становится возможным, кроме того, и равновесное окисление самого золота с образованием адсорбционного моногидроксида $(AuOH)_{(ads)}$. Однако если $v > 8 \text{ В/с}$, то потенциал пика A2 начинает постепенно облагораживаться, при этом $dE_a^m / d \lg v = 0,12 \pm 0,01 \text{ В}$. Вопрос о причинах влияния скорости сканирования потенциала на положение пика A2, по сути, открыт. Такое влияние можно приписать особенностям кинетики окисления OH^- -иона до $\dot{O}H$ -радикала, но с полным правом связать и с кинетикой окисления самого золота в процессе образования $(AuOH)_{(ads)}$. Можно лишь надежно заключить, что в неравновесном анодном процессе в области потенциалов пика A2 принимает участие один электрон. На это указывает хорошее совпадение экспериментально найденного наклона $E_a^m, \lg v$ -зависимости (табл. 4.1) с теоретически ожидаемой величиной, равной $0,12 \text{ В}$ для $n=1$ и $\beta=1/2$ (табл.3.1).

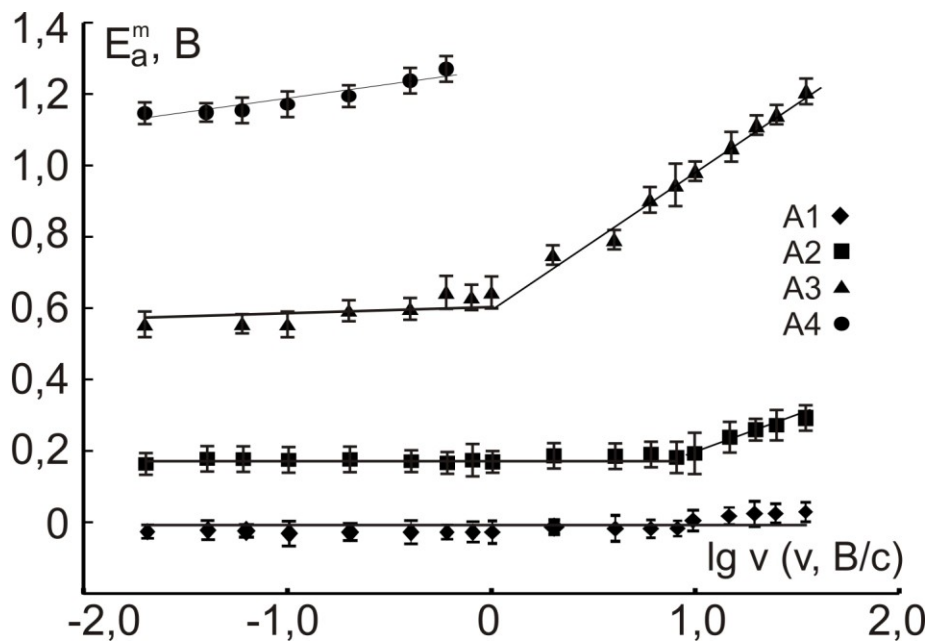


Рис. 4.5. Зависимость логарифма потенциала пика от логарифма скорости сканирования потенциала; $c_{OH^-} = 0,1 \text{ М}$

Потенциал максимума A3 начинает зависеть от v гораздо раньше – уже при $v \geq 1 \text{ В/с}$, но при этом значение $dE_a^m / d \lg v = 0,37 \pm 0,03$ (рис. 4.5, табл. 4.1). Как и ранее, данный эффект может быть связан с изменением природы процесса, определяющего появление максимума. Так, при $v < 1 \text{ В/с}$ адсорбированный монорадикал $\dot{O}H$ вполне может квазиравновесно окисляться до бирадикала $Au - \ddot{O}$. Когда же $v > 1 \text{ В/с}$, дальнейшему окислению, скорее подвергается само золото, при этом

адсорбционный гидроксид Au(I), по-видимому, переходит в адсорбционный 2D-оксид Au(II); к аналогичному выводу приходят и авторы [126]. Вопрос о причинах появления повышенного наклона $E_a^m, \lg \nu$ -зависимости для пика A3 в области $\nu > 1 \text{ В/с}$ чрезвычайно сложен и выходит за рамки нашей работы.

Максимум A4 фиксируется при достаточно высоких значениях анодного потенциала, но лишь если $\nu \leq 0,8 \text{ В/с}$. Он, скорее всего, отражает образование фазового оксида Au₂O₃ или гидроксида Au(OH)₃ [130, 133, 144, 150, 151, 164]. Заметим, что в образовании соединения золота (III) может участвовать как Au – \ddot{O} , так и оксиды Au(I) и Au(II). На наш взгляд, в щелочной среде двухэлектронный кинетически необратимый анодный процесс окисления золота типа $AuOH \rightarrow Au(OH)_3$ представляется более вероятным, ибо согласуется с экспериментально наблюдаемым параметром $dE_a^m / d \lg \nu = 0,07 \pm 0,01 \text{ В}$, характерным именно для случая $n=2$ при $\beta=1/2$.

4.1.3. Данные in situ FTIR –спектроскопии

Для уточнения природы адсорбированных частиц и продуктов анодного процесса в системе Au|OH⁻,H₂O получены in-situ ИК-спектры отражения на Au-электроде в широкой области потенциалов. Данный метод, конечно, не позволяет различить радикальные и ионные формы частиц, равно как и адсорбированные на поверхности или входящие в состав адсорбционного оксида или гидроксида. Однако смену состава соединений в зависимости от потенциала обнаружить определенно можно.

Установлено, что уже при катодных потенциалах в полученных ИК-спектрах отражения регистрируются полосы, отвечающие наличию связи Au – O ($\nu=1200 \text{ см}^{-1}$) (рис. 4.6).

Однако наличие таких связей обусловлено многократному катодно-анодному циклированию потенциала (п. 2.1) в ходе подготовки поверхности Au-электрода к опыту; аналогичный результат получен и в работе [133].

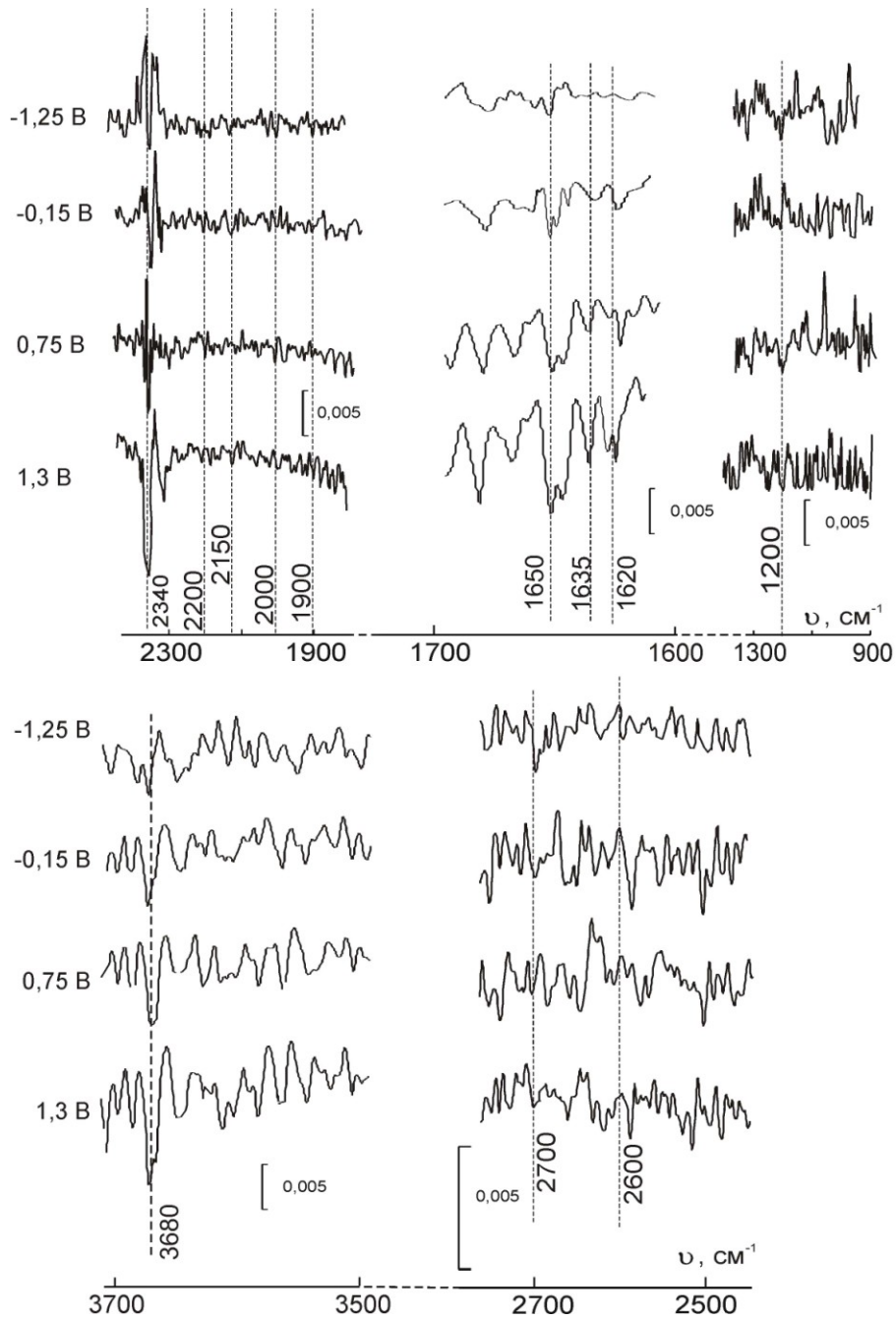


Рис. 4.6 Фрагменты ИК-спектров отражения для разных интервалов частот, полученные в системе Au|OH⁻, H₂O при концентрации NaOH 0,1М.

Если же предварительная подготовка электрода с использованием анодной поляризации не проводилась, то полосы, обладающие заметной интенсивностью и отвечающие связям Au–O, либо не регистрируются, либо их интенсивность очень мала (рис. 4.7.).

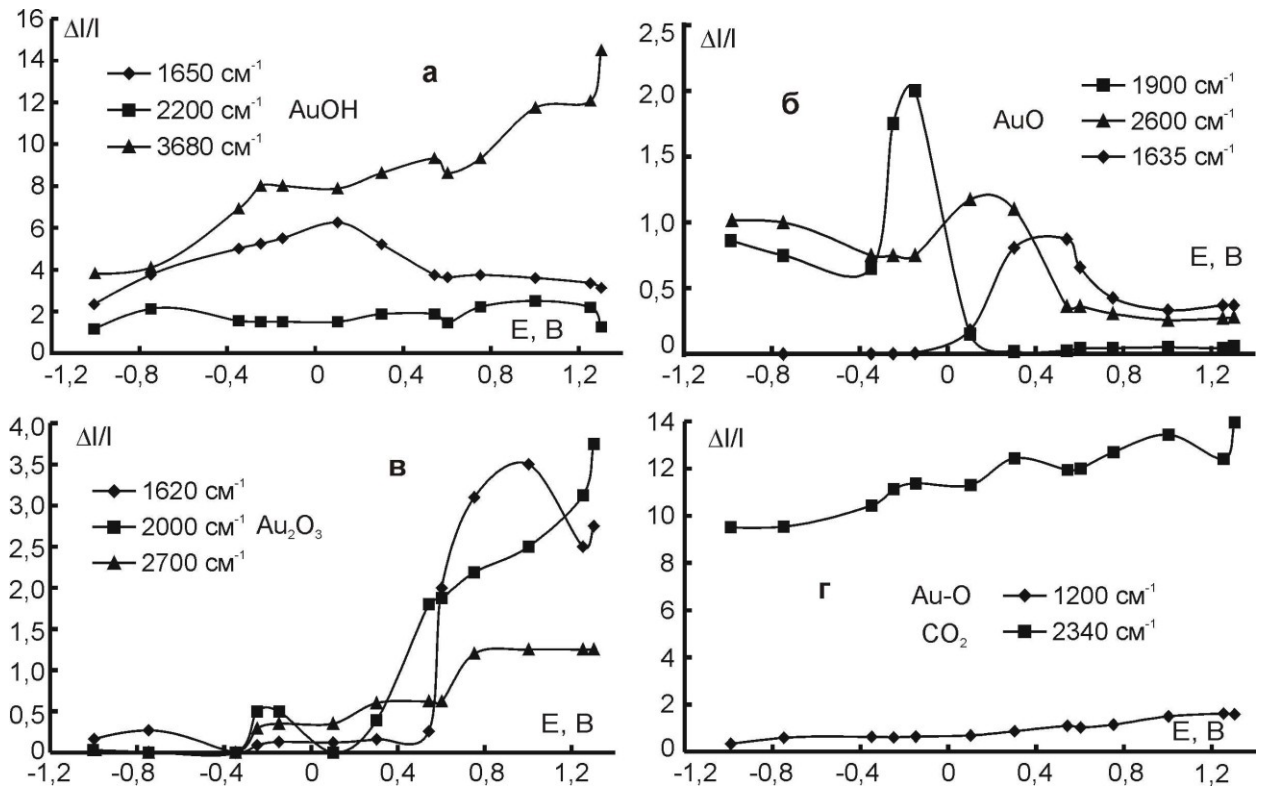


Рис. 4.7 Зависимость интенсивности полос поглощения от потенциала золотого электрода в растворе 0,1М NaOH

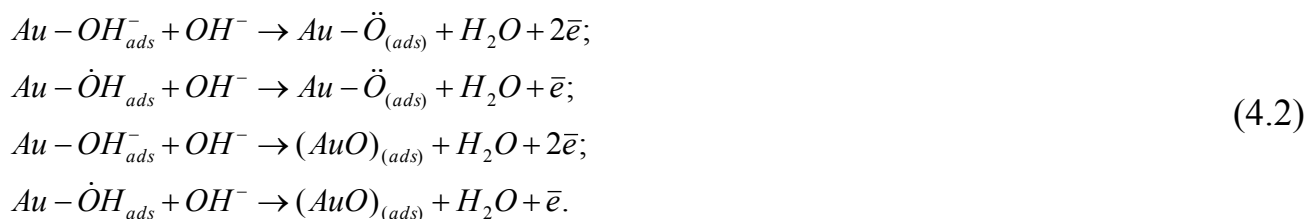
Начиная с потенциала $-0,4\text{В}$, в спектре начинают фиксироваться характерные полосы, отвечающие наличию на поверхности Au-электрода частиц OH^- ($\nu = 1650, 2200$ и 3680 см^{-1}) (рис. 4.7а). Следовательно, в системе может протекать адсорбция гидроксид-ионов и, кроме того, происходит образование спектрально неотличимого адсорбированного монорадикала $\dot{\text{O}}\text{H}$ или адсорбционного гидроксида Au(I):



При этом вплоть до $E \leq 0,1\text{В}$ интенсивность всех полос, формально характеризующих некое формульное соединение AuOH, растет с увеличением потенциала.

В области потенциалов $E = 0,1 \div 0,4\text{В}$ на электроде возникают адсорбционные соединения общего состава AuO ($\nu = 2600, 1900$ и 1635 см^{-1}) (рис. 4.7б), скорее всего, формирующиеся из частиц типа AuOH. В принципе, здесь возможно образова-

ние адсорбированного бирадикала \ddot{O} , но гораздо более вероятным представляется формирование 2D-оксида AuO ¹:



По всей видимости, именно формирование различных продуктов окисления $-\ddot{O}_{(ads)}$ и $(AuO)_{(ads)}$ является причиной разного характера изменения относительной интенсивности линий с потенциалом на рис. 4.7а: непрерывного роста интенсивности полосы с $\nu=3680 \text{ см}^{-1}$, монотонного снижения для полосы с $\nu=1650 \text{ см}^{-1}$ и ее относительной стабилизации – для полосы с $\nu=2200 \text{ см}^{-1}$.

Наконец, при потенциале $>0,5\text{В}$ из адсорбированных соединений $Au(I)$ или $Au(II)$ с кислородом образуется фазовый оксид Au_2O_3 либо фазовый гидроксид $Au(OH)_3$, о чем свидетельствует появление в спектре полос с частотами 1620, 2000, 2700 см^{-1} [133] (рис.4.7в). Учитывая результаты ЛВА-анализа, резонно предположить, что фазовые соединения $Au(III)$ скорее формируются из 2D-оксида $Au(I)$, хотя не исключено участие в этом процессе и 2D-оксида $Au(II)$.

Следует отметить, кроме того, что во всем интервале потенциалов на поверхности Au -электрода фиксируется CO_2 и атомарный кислород. Последний вполне может быть продуктом диссоциативной адсорбции O_2 , поскольку FTIR-измерения проводились в тонкослойной ячейке без предварительной деаэрации рабочего раствора.

На основании результатов *in situ* ИК-анализа состояния поверхности Au -электрода, данных вольтамперометрических экспериментов и с привлечением литературных данных, в табл. 4.2 приведены наиболее вероятные процессы с участием гидроксид-ионов на поверхности золотого электрода при различных потенциалах.

¹ Отметим, что на отнесение полос с $\nu=1900$ и 2600 см^{-1} к $AuO_{(ads)}$ указывают авторы работ [102, 122].

Процессы, протекающие на Au-электроде в щелочной среде в зависимости от области потенциалов и скорости его изменения

Пик	Область потенциалов	Возможные процессы	Интервал значений $v, \text{В/с}$
-	$E < -0,2\text{В}$	${}^0\text{Au} + \text{OH}^-_{(sol)} = {}^0\text{Au} - \text{OH}^-_{(ads)}$	$\leq 35,0$
A1	-0,02-0,05В	${}^0\text{Au} - \text{OH}^-_{(ads)} = {}^0\text{Au} - \text{OH}^{(1-\gamma)-}_{(ads)} + \gamma\bar{e}$	$\leq 35,0$
A2	0,20-0,30В	${}^0\text{Au} - \text{OH}^-_{(ads)} = {}^0\text{Au} - \dot{\text{O}}\text{H}_{(ads)} + \bar{e}$ ${}^0\text{Au} - \text{OH}^-_{(ads)} = ({}^{+1}\text{Au OH})_{(ads)} + \bar{e}$	$\leq 8,0$ $> 8,0$
A3	0,50-1,10В	${}^0\text{Au} - \dot{\text{O}}\text{H}_{(ads)} + \text{OH}^- = {}^0\text{Au} - \ddot{\text{O}}_{(ads)} + \text{H}_2\text{O} + \bar{e}$ $({}^{+1}\text{Au OH})_{(ads)} + \text{OH}^- = ({}^{+2}\text{Au O})_{(ads)} + \text{H}_2\text{O} + \bar{e}$	$\leq 1,0$ $> 1,0$
A4	1,20-1,40В	$({}^{+2}\text{Au O})_{(ads)} + 2\text{OH}^- = {}^{+3}\text{Au}_2\text{O}_3(\text{phase}) + \text{H}_2\text{O} + \bar{e}$ $({}^{+1}\text{Au OH})_{(ads)} + 2\text{OH}^- = \text{Au}(\text{OH})_3 + 2\bar{e}$	$\leq 0,8$

4.1.4. Разграничение областей потенциалов существования адсорбированных и фазовых соединений в системе Au|OH⁻, H₂O

Количественной мерой адсорбции частиц является величина Θ - степень заполнения ими поверхности электрода. Если определяемое в опыте значение Θ формально оказывается больше единицы, это свидетельствует об образовании фазового соединения, тогда как при $\Theta \leq 1$ на поверхности электрода существуют только адсорбированные частицы или структурно-упорядоченные 2D-слои, возможно, островкового типа.

Для оценки величины степени заполнения поверхности золота гидроксид-ионами, а также продуктами окисления OH⁻ и Au в широкой области потенциалов, анодные ветви ВАГ, полученные в интервале скоростей сканирования от 0,02 до 1В/с, были численно проинтегрированы. Таким образом, найдены электрические заряды, прошедшие через систему Au|OH⁻, H₂O к разному моменту времени, а,

значит, и при разном потенциале электрода. Учитывая величину заряда, идущего на образование монослоя адсорбированного кислорода ($0,420 \text{ мКл/см}^2$ [247]), фактор шероховатости поверхности ($f_r=1,92$ [см. п. 2.6.1]), а также корректируя значение Q на заряд заряжения ДЭС, по формуле (2.5) рассчитаны значения Θ . Итоговая зависимость степени заполнения поверхности гладкого золота кислородсодержащими соединениями разного типа от потенциала электрода представлена на рис. 4.8.

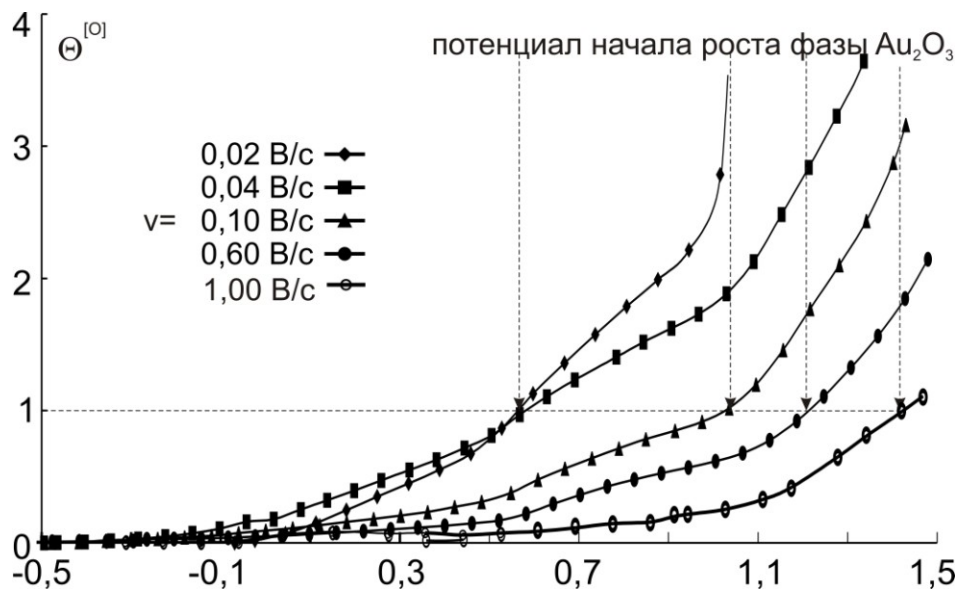


Рис. 4.8. Степень заполнения поверхности Au-электрода кислородсодержащими частицами различного состава по данным метода ЛВА

Исходя из полученных данных, можно заключить, что «ширина» области адсорбции напрямую зависит от скорости сканирования потенциала: чем выше последняя, тем при более высоком анодном потенциале начинается образование фазового оксида. Именно с этим, скорее всего, связано отсутствие на рис. 4.1 на вольтамперограммах при $v > 1 \text{ В/с}$ максимума А4, попадающего в область потенциалов выделения кислорода. Объясняется и наличие полос в ИК-спектрах, отвечающих Au_2O_3 , при потенциалах пика А3. Действительно, ИК-спектры фиксировались в условиях ступенчатого изменения потенциала, что равносильно очень малому значению скорости сканирования. И, наконец, полученные данные позволяют заключить [265], что при очень высоких скоростях сканирования, превышающих 1 В/с , анодное выделение молекулярного кислорода на Au-электроде в щелочной среде начинается до образования фазового оксида Au_2O_3 , т.е. собствен-

но на поверхности золота. Иное дело область малых значений v : здесь процесс $OH^- \rightarrow O_2$, скорее всего, идет на поверхности, уже покрытой 3D-слоем оксида Au_2O_3 .

Данные о степени заполнения поверхности электрода кислородными соединениями золота получены, кроме того, методом снятия кривых заряжения на $Au(Au)$ -электроде. Последний предварительно выдерживали в деаэрированном 0,1М растворе $NaOH$ при разных потенциалах E_{ads} , после чего переключали потенциостатический режим поляризации на гальваностатический и следили за изменением потенциала во времени, поддерживая постоянный ток поляризации $I=0,50mA$. Поскольку при этом количество электричества и время связаны между собой линейной зависимостью, то можно перейти к координатам $\Delta Q-E$, а с учетом удельного заряда адсорбции монослоя кислорода, истинной площади поверхности золота и вклада заряда на зарядение ДЭС – к величинам степени заполнения (рис 4.9).

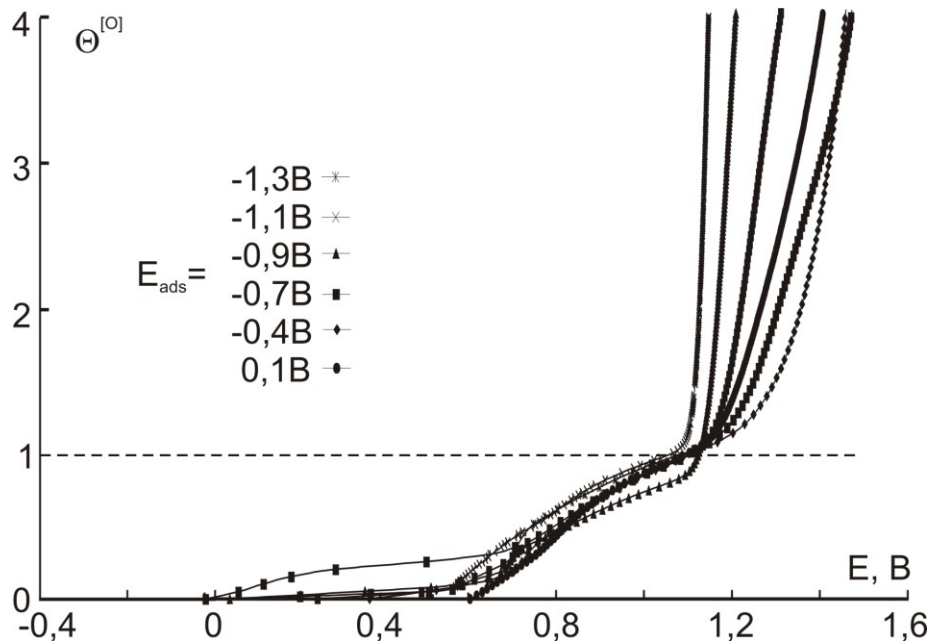


Рис. 4.9. Кривые заряжения, полученные в фоновом растворе $NaOH$ с концентрацией 0,1 моль/дм³ на $Au(Au)$ -электроде

Как и на гладком Au -электроде, на исходных Q, E -зависимостях отсутствует водородная область потенциалов. Область адсорбции различных кислородсодержащих соединений на $Au(Au)$ -электроде ограничена потенциалом 1,10В, после

которого начинается активное анодное выделение кислорода. Показательным моментом здесь оказалось то, что вне зависимости от потенциала E_{ads} предварительной выдержки, образование фазового оксида на золоте в щелочной среде начинается при одном и том же потенциале $\sim 1,10\text{В}$, что отвечает максимуму А4 на ВАГ, полученных при малых значениях v (рис. 4.1).

Полученные данные позволяют более надежно определить область потенциалов начала выделения кислорода, что принципиально для дальнейшего изучения равновесия адсорбции и кинетики адсорбционного накопления кислородсодержащих частиц на поверхности золота.

Суммируем, в качестве промежуточного итога, основные результаты проведенного комплексного ЛВА и *in situ* FTIR-анализа процессов, протекающих в системе $\text{Au}|\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$ в условиях анодной поляризации:

- по мере роста электродного потенциала физико-химический процесс адсорбции OH^- -ионов дополняется серией различных по природе электрохимических реакций, которые фактически определяют брутто-кинетику анодного процесса уже при $E > 0,0\text{В}$;
- в зависимости от интервала потенциалов анодной поляризации, в качестве исходного реагента процесса может выступать как анион OH^- , окисляющийся до монадиальной (а, возможно, и бирадикальной) формы, так и металлическое золото, образующее серию соединений Au(I) , Au(II) и Au(III) ;
- доминирование тех или иных анодных процессов на межфазной границе $\text{Au}|\text{OH}^-$, природа образующихся при этом соединений зависит не только от приложенного потенциала, но и от скорости его изменения. Последняя, к тому же, определяет степень кинетической обратимости каждой парциальной электрохимической реакции;
- область потенциалов корректного проведения адсорбционных измерений в системе $\text{Au}|\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$ не должна превышать $0,6-0,7\text{В}$ – для достаточно «медленных» измерений адсорбционной псевдоемкости методом ЛВА, однако может быть увеличена до $1,1-1,2\text{В}$ – в импульсных или «быстрых» вольтамперометрических измерениях межфазной емкости. С превышением этих пределов возникает опас-

ность искажения адсорбционных данных появлением фазовых соединений Au(III).

4.2. Особенности адсорбции кислородсодержащих частиц в системе Au|OH⁻, H₂O

4.2.1. Данные линейной вольтамперометрии

Предварительные исследования по уточнению модели адсорбционного накопления на поверхности золота различных форм кислорода осуществлены методом ЛВА.

Принимая во внимание результаты предыдущих исследований (п. 4.1), полагали, что на Au-электроде (в зависимости от используемой области потенциалов и скорости его сканирования) доминирует какая-либо одна из Red, Ox-систем, а именно $Au - OH_{(ads)}^- | Au - \dot{O}H_{(ads)}$; $Au - OH_{(ads)}^- | (AuOH)_{(ads)}$; $Au - OH_{(ads)}^- | (AuO)_{(ads)}$; $Au - \dot{O}H_{(ads)} | Au - \ddot{O}_{(ads)}$; $Au - \dot{O}H_{(ads)} | (AuO)_{(ads)}$ и $(AuOH)_{(ads)} | (AuO)_{(ads)}$. Тем не менее, не исключено и одновременное присутствие различных, по природе, кислородсодержащих электроактивных форм, неразличимых по вольтамперометрическому поведению. В любом случае, как Ox-, так и Red-форма поверхностно активны, что собственно и учитывалось нами в теоретическом анализе (Глава 3) используемого здесь метода анодной вольтамперометрии.

В эксперименте, сохраняя неизменной скорость сканирования потенциала, изменяли концентрацию рабочего раствора NaOH в широких пределах и фиксировали $i, E(t)$ -зависимость (рис. 4.10). Из полученных вольтамперограмм видно, что с ростом c_{OH^-} амплитуда анодных пиков возрастает, хотя в разной степени (табл. 4.3, рис. 4.11).

Значение параметра $d \lg i_a^m / d \lg c_{OH^-}$ для пиков A1 и A2 положительно, но меньше единицы для обеих из взятых скоростей сканирования потенциала; особенно это заметно при $v=0,2$ В/с. При переходе к пику A3, наблюдается ощутимое снижение данного параметра (до 0,11 и 0,26 при $v=0,06$ В и 0,20В, соответственно), причем основным адсорбционным продуктом окисления здесь является 2D-фаза $(AuO)_{(ads)}$.

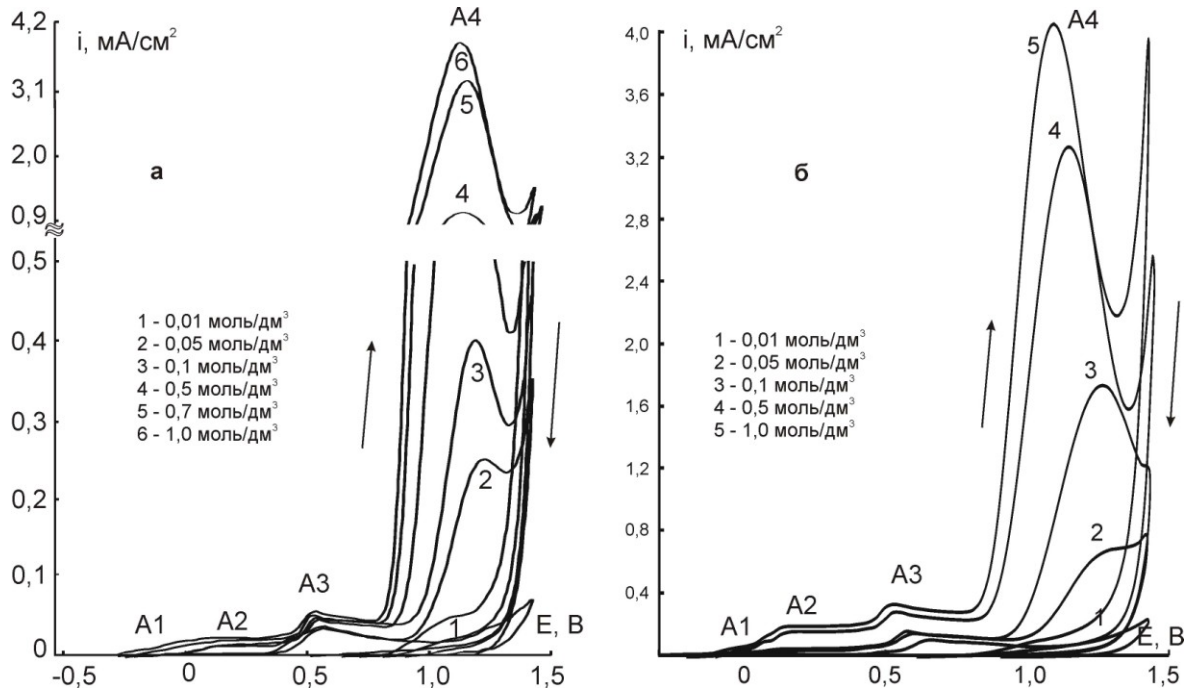


Рис. 4.10. Циклические вольтамперограммы, полученные в растворах NaOH различной концентрации при скорости наложения потенциала 0,06В/с (а) и 0,20В/с (б).

Таблица 4.3

Экспериментальные значения наклонов зависимостей тока и потенциала максимумов от концентрации OH^- -ионов

v	Пик	A1	A2	A3	A4
	Параметр				
v=0,06В/с	$\frac{d \lg i_a^m}{d \lg c_{\text{OH}^-}}$	0,95±0,09	0,78±0,08	0,11±0,01	0,97±0,09
	$\frac{dE_a^m}{d \lg c_{\text{OH}^-}}$, В	0	0	-0,020±0,002	-0,007±0,001
v=0,20В/с	$\frac{d \lg i_a^m}{d \lg c_{\text{OH}^-}}$	0,42±0,04	0,62±0,06	0,27±0,03	0,74±0,07
	$\frac{dE_a^m}{d \lg c_{\text{OH}^-}}$, В	0	0	-0,043±0,004	-0,051±0,005

Данный аспект подтверждает участие в анодном процессе при потенциалах пиков A1, A2 и A3 именно адсорбированных частиц различного типа, как то и предполагается при построении кинетической схемы Red,Оx-реакции [264]. Интересно, что в области потенциалов пика A4, когда поверхность Au-электрода, скорее всего, была покрыта слоем Au_2O_3 , значение параметра $d \lg i_a^m / d \lg c_{\text{OH}^-}$ вновь резко увеличивается, практически достигая единицы при v=0,06В/с.

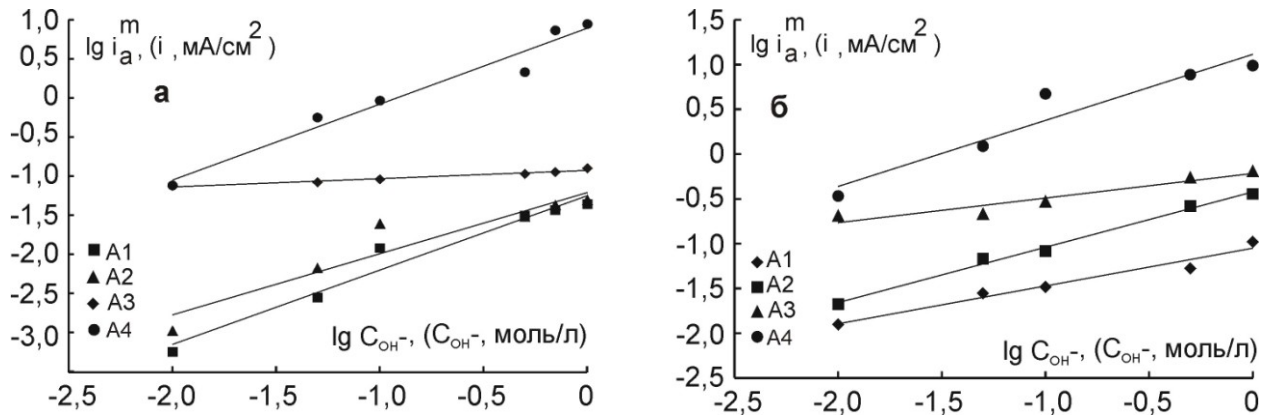


Рис. 4.11 Зависимость амплитуды тока в максимуме ВАГ от концентрации гидроксид-ионов; $v = 0,06\text{В/с}$ (а) и $0,20\text{В/с}$ (б)

Влияние концентрации щелочного раствора на положение анодных максимумов тока оказалось принципиально различно (рис 4.12, табл. 4.3). Если потенциал пиков А1 и А2 не изменяется с ростом c_{OH^-} , то потенциал пиков А3 и А4 несколько разблагораживается. В этом случае влияние c_{OH^-} на E_a^m заметно нарастает по мере увеличения значения v .

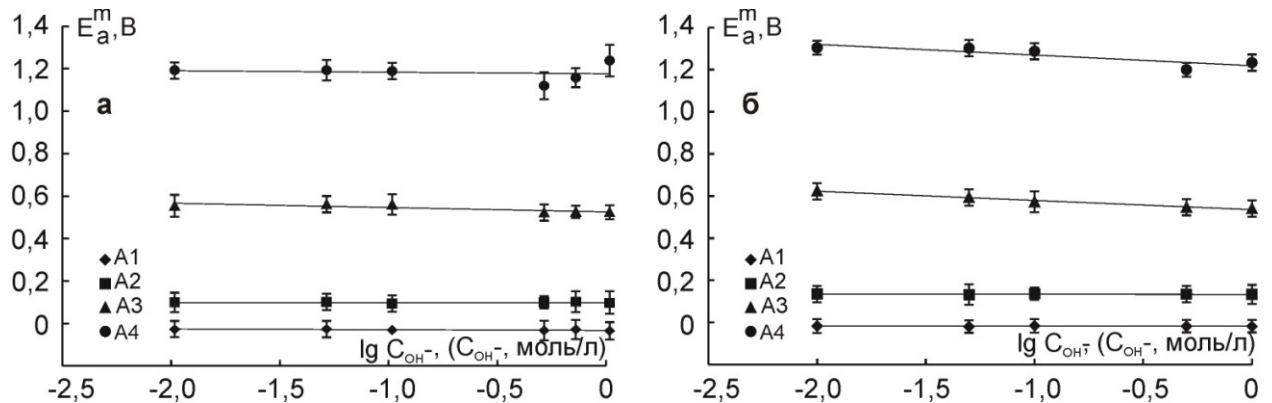


Рис. 4.12 Зависимость потенциала максимума ВАГ от концентрации гидроксид-ионов; $v = 0,06\text{В/с}$ (а) и $0,20\text{В/с}$ (б)

Согласно выводам теории ЛВА для Ох, Red-реакции, осложненной адсорбцией Ох- и Red-форм (Глава 3), неизменность положения потенциала максимума может указывать на реализацию ленгмюровской модели адсорбции. Однако гораздо более вероятно, что имеет место неленгмюровская адсорбция различных кислородсодержащих частиц и продуктов их окисления; при этом $d\psi_{\text{Ox}}/d\Theta_{\text{Ox}} = d\psi_{\text{Red}}/d\Theta_{\text{Red}}$, соответственно в модели Темкина $f_{\text{Ox}} = f_{\text{Red}}$. Предположительно, в качестве Ох-формы при потенциале пика А1 выступает $\text{OH}_{(\text{ads})}^{(1-\gamma)-}$, для

пика А2 – уже $\dot{O}H_{(ads)}$ или $(AuOH)_{(ads)}$; Red-формой в обоих случаях является $OH_{(ads)}^-$.

Сложнее ситуация с пиками А3 и А4. Наблюдаемый экспериментально отрицательный знак производной $dE_a^m / d \lg c_{OH^-}$ сразу позволяет исключить из рассмотрения версию ленгмюровской адсорбции, ибо там эта производная должна быть положительной (табл. 3.2). Следует рассмотреть лишь возможность неленгмюровской соадсорбции Ох- и Red-форм, причем должно выполняться соотношение: $d\psi_{Ox} / d\Theta_{Ox} < d\psi_{Red} / d\Theta_{Red}$; в случае темкинской модели адсорбции это означает, что $f_{Ox} < f_{Red}$. Здесь, однако, следует принять во внимание, что в области потенциалов пика А3 в качестве исходной Red-формы выступает $\dot{O}H_{(ads)}$ либо 2D-оксид Au(I) (табл. 4.2), при этом Ох-формой служит бирадикал $\ddot{O}_{(ads)}$ или адсорбционный оксид Au(II). Судя по данным эксперимента, их хемосорбционное взаимодействие с поверхностью Au-электрода менее выражено.

При потенциалах пика А4 адсорбированный бирадикал $\ddot{O}_{(ads)}$ и 2D-оксид $(AuO)_{(ads)}$ являются уже исходной Red-формой в окислительно-восстановительном превращении. Но степень окисления кислорода максимальна. Поэтому электрохимическому доокислению подвергается само золото с образованием 3D-оксида Au(III), который выступает в качестве итоговой Ох-формы в данном гетерогенном превращении и не является его адсорбционным продуктом. Поэтому трактовка соотношения $f_{Ox} > f_{Red}$ применительно к процессам при потенциалах пика А4 едва ли возможна в рамках анализируемой нами адсорбционной модели соадсорбции реагентов и продуктов.

Здесь более уместна рассматриваемая в п. 1.2.1. модель Ох, Red-реакции с выраженной адсорбцией лишь одной формы. Согласно данным табл. 1.7, отрицательный знак производной $dE_a^m / d \lg c_{OH^-}$ свидетельствует об адсорбционном накоплении именно Red-формы, т.е. $\ddot{O}_{(ads)}$ либо $(AuO)_{(ads)}$, ибо их поверхностная концентрация, несомненно, пропорциональная $c_{OH_{(ads)}^-}$.

4.2.2. Результаты импульсных адсорбционных измерений

Адсорбцию кислородсодержащих частиц на гладком Au-электроде при потенциалах, исключающих образование фазового оксида, изучали методом сложных катодно-анодных потенциостатических импульсов, описанном в п.2.4.2. Изменяя время адсорбционного накопления τ_{ads} при различных потенциалах адсорбции и фиксированной c_{OH^-} , получили серию $\Theta^{[\text{O}]}, E$ –зависимостей, а изменяя концентрацию OH^- -ионов, получали аналогичную серию, но уже при постоянном значении τ_{ads} . Здесь, как и прежде, $\Theta^{[\text{O}]}$ – суммарное заполнение электрода.

Установлено (рис. 4.13), что с ростом периода адсорбции τ_{ads} наблюдается увеличение общей стационарной степени заполнения поверхности золота кислородсодержащими частицами, причем, значения $\Theta^{[\text{O}]}$ зависят от потенциала.

Важно отметить, что качественно ход $\Theta^{[\text{O}]}, E$ - и $i, E(t)$ -зависимостей (см. рис. 4.1), снятых в 0,1М растворе NaOH, полностью синбатен, что и следовало ожидать для электрохимического процесса с реагентами, находящимися именно в адсорбированном состоянии. Более того, наблюдается количественное совпадение потенциалов максимумов A1, A2 и A3 на этих зависимостях, но лишь в случае, если вольтамперограммы сняты при невысоких скоростях сканирования. И это вполне понятно, ибо в методе анодно-катодных импульсов потенциал менялся ступенями, с достаточно длительной «адсорбционной» выдержкой на каждой ступени, что эквивалентно низким значениям v в процессе получения вольтамперограмм. Найденные закономерности синбатного изменения $\Theta^{[\text{O}]}, E$ - и $i, E(t)$ -зависимостей характерны и для других значений c_{OH^-} .

Сечением $\Theta^{[\text{O}]}, E$ -зависимостей при $E=\text{Const}$ получены т.н. «кинетические» изотермы $\Theta^{[\text{O}]}-\tau_{\text{ads}}$, отражающие кинетику процесса адсорбционного накопления доминирующих, при данном процессе, форм кислорода на поверхности золота. На рис. 4.14 приведены типичные $\Theta^{[\text{O}]}, \tau_{\text{ads}}$ -зависимости, полученные при $c_{\text{OH}^-}=0,1\text{M}$ и представленные в полулогарифмических координатах.

Значения $\Theta^{[\text{O}]}$ минимальны вплоть до потенциала -0,25В и практически не зависят от времени. Увеличение анодного потенциала приводит к заметному росту степени заполнения поверхности золота кислородсодержащими частицами.

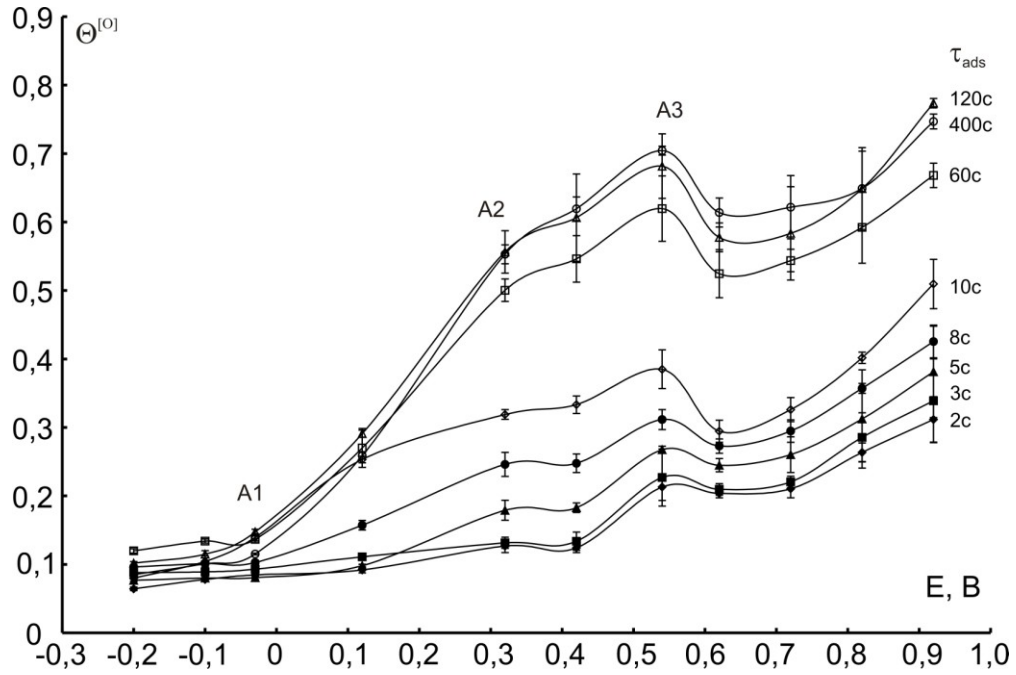


Рис. 4.13. Зависимость степени заполнения поверхности золота кислородсодержащими частицами от потенциала при разных значениях τ_{ads} по данным метода катодно-анодных импульсов; $c_{\text{OH}^-}=0,1\text{M}$.

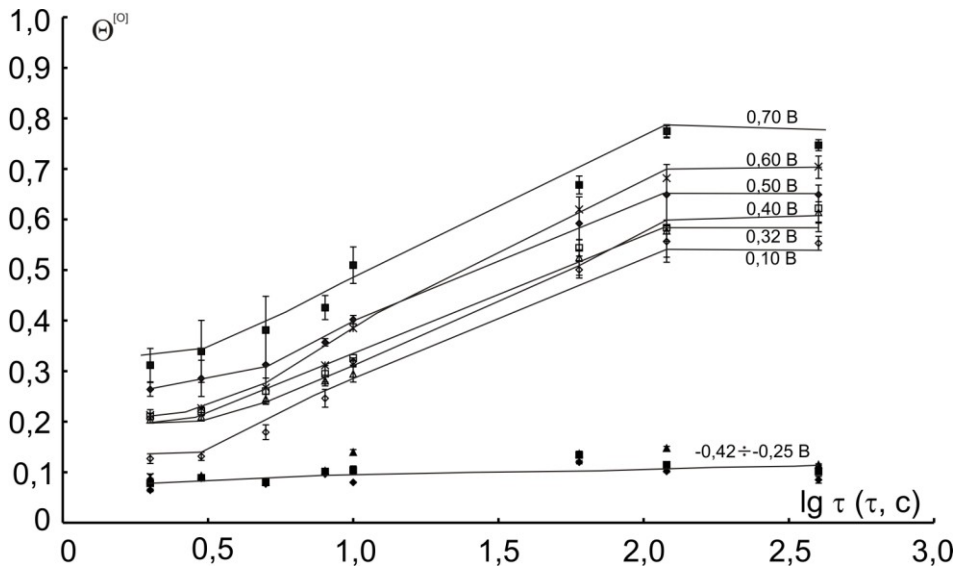


Рис. 4.14. Кинетические изотермы адсорбции кислородсодержащих соединений в системе $\text{Au}|\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$, полученные при различных потенциалах

При этом на кинетических изотермах, снятых при $E \geq 0,10\text{V}$, трудно зафиксировать начальный индукционный период, однако при всех потенциалах стационарное заполнение поверхности разными формами кислорода достигается при $\tau_{\text{адс}} > 100\text{c}$.

По значениям стационарных заполнений построены $\Theta^{[O]}$, E -зависимости для разных значений концентрации OH^- -ионов в растворе (рис. 4.15). Четко видно, что рост c_{OH^-} приводит к увеличению значений $\Theta^{[O]}$ во всем изучаемом диапазоне потенциалов, охватывающем области пиков А1, А2 и А3.

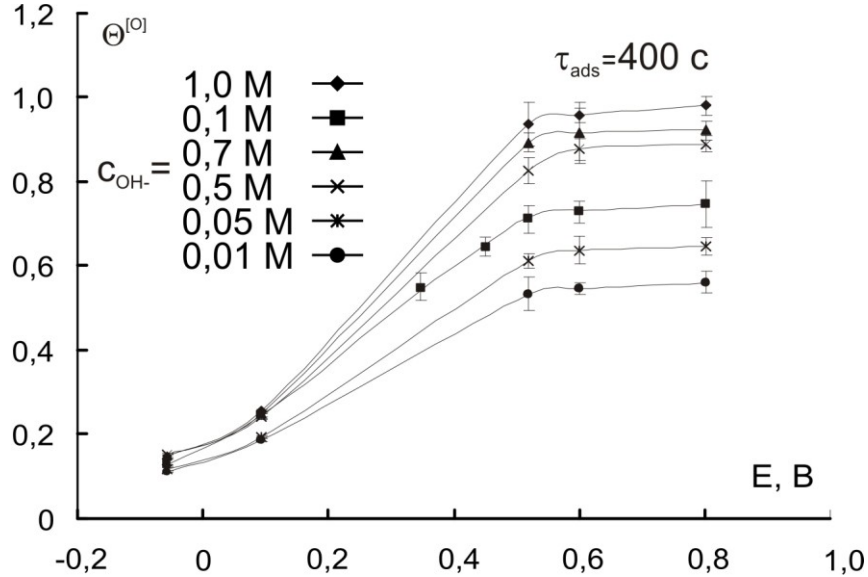


Рис. 4.15. Стационарное заполнение поверхности Au-электрода кислородсодержащими частицами при различных электродных потенциалах

Данные, представленные на рис. 4.15, служили исходными для построения стационарных изопотенциальных концентрационных изотерм $\Theta^{[O]}$ - c_{OH^-} ; типичные даны на рис. 4.16.

Для выбора типа концентрационной изотермы, наилучшим образом описывающей адсорбционный процесс, проведен двухэтапный графический анализ полученных стационарных изотерм, изображенных на рис. 4.16 и далее рассматриваемых как квазиравновесные.

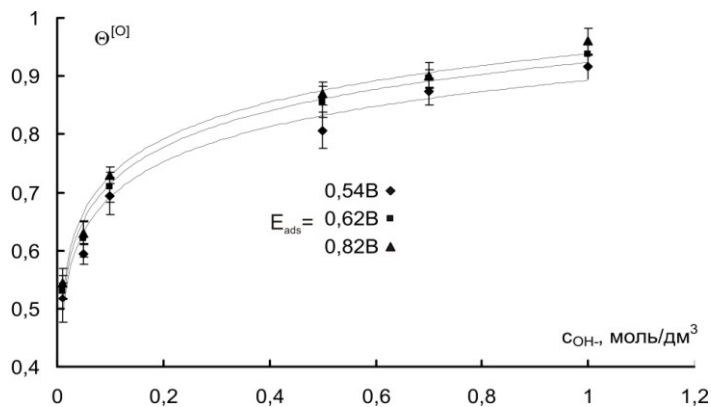


Рис. 4.16. Степень заполнения поверхности Au-электрода кислородсодержащими частицами в зависимости от концентрации гидроксид-ионов в растворе и потенциала адсорбции

На первом этапе экспериментально найденная $\Theta^{[O]}, c_{OH^-}$ -зависимость перестраивалась в полулогарифмических, либо двойных логарифмических критериальных координатах, соответствующих базе изотерм одноцентральной адсорбции, приведенных в табл. 1.2. Графический анализ показал (рис.4.17-4.19), что в этих координатах формально могут быть привлечены для описания изучаемого адсорбционного процесса только две изотермы: Темкина и простая вириальная, поскольку только для них соответствующая критериальная зависимость достаточно линейна, причем при всех изученных потенциалах.

Заметим, что использование вириальной изотермы малопродуктивно, ибо численные коэффициенты в координатах линеаризации не имеют ясного физического смысла, по сути, представляя итог разложения функции $\Theta^{[O]}$ в ряд по степеням X_{OH^-} . Иное дело – изотерма Темкина, характеризующая адсорбцию на энергетически равномерно-неоднородной поверхности, которой и является поверхность поликристаллического золота. Характерно, что данный тип изотермы применим при одноцентральной описании адсорбции кислородсодержащих частиц на Au-электроде при разных электродных потенциалах, когда на поверхности накапливаются разные по природе частицы. Действительно, значения $E=0,54$ и $0,62V$ отвечают области пика А3, а $E=0,82V$ – Началу области пика А4 (см. рис. 4.13). Это позволяет предположить, что адсорбция Различных кислородсодержащих частиц на золоте осуществляется единообразным образом, и протекает, по всей видимости, через атом кислорода.

В ходе изменения потенциала не происходит, скорее всего, и изменения природы адсорбционных центров, доминирующих на поверхности Au-электрода. Косвенно на это указывает близость значений параметра f , равного $11,12 \pm 0,20$, полученного из наклона линеаризованных изотерм Темкина, снятых при разных потенциалах.

Показательно, что сохраняется неизменным, при изменении E , и наклон βf кинетической изотермы (рис. 4.14), которая в случае реализации модели Темкина описывается уравнением Рогинского-Зельдовича [247]. Если принять $\beta=1/2$, то $f=20,81 \pm 0,51$. Причина достаточно заметного расхождения значений f , получен-

ных в кинетических и квазиравновесных условиях, в рамках нашей работы не рассматривается.

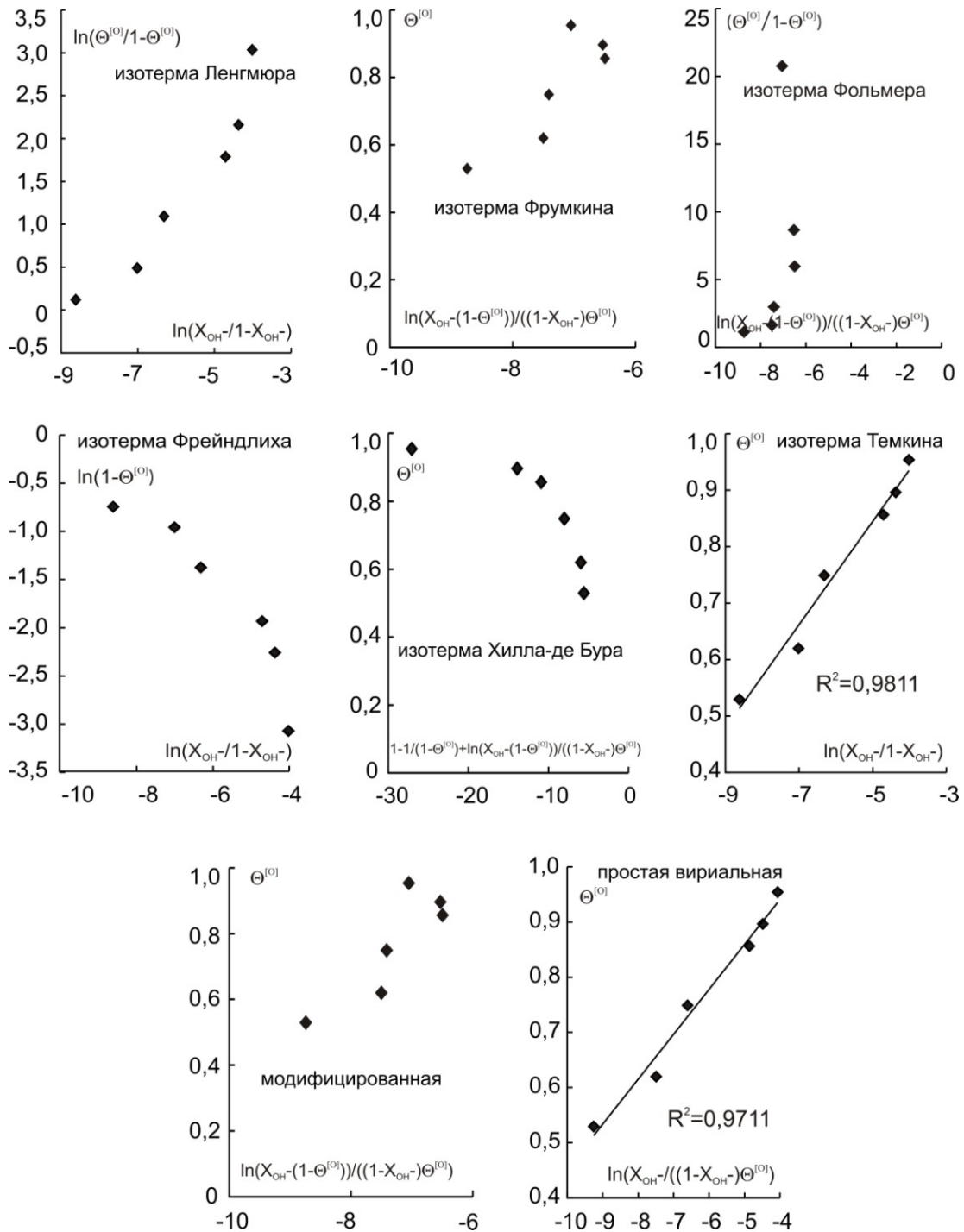


Рис. 4.17. Концентрационные изотермы суммарной адсорбции кислородсодержащих частиц на гладком золотом электроде при $E=0,54$ В, представленные в критериальных координатах линеаризации для соответствующих адсорбционных моделей.

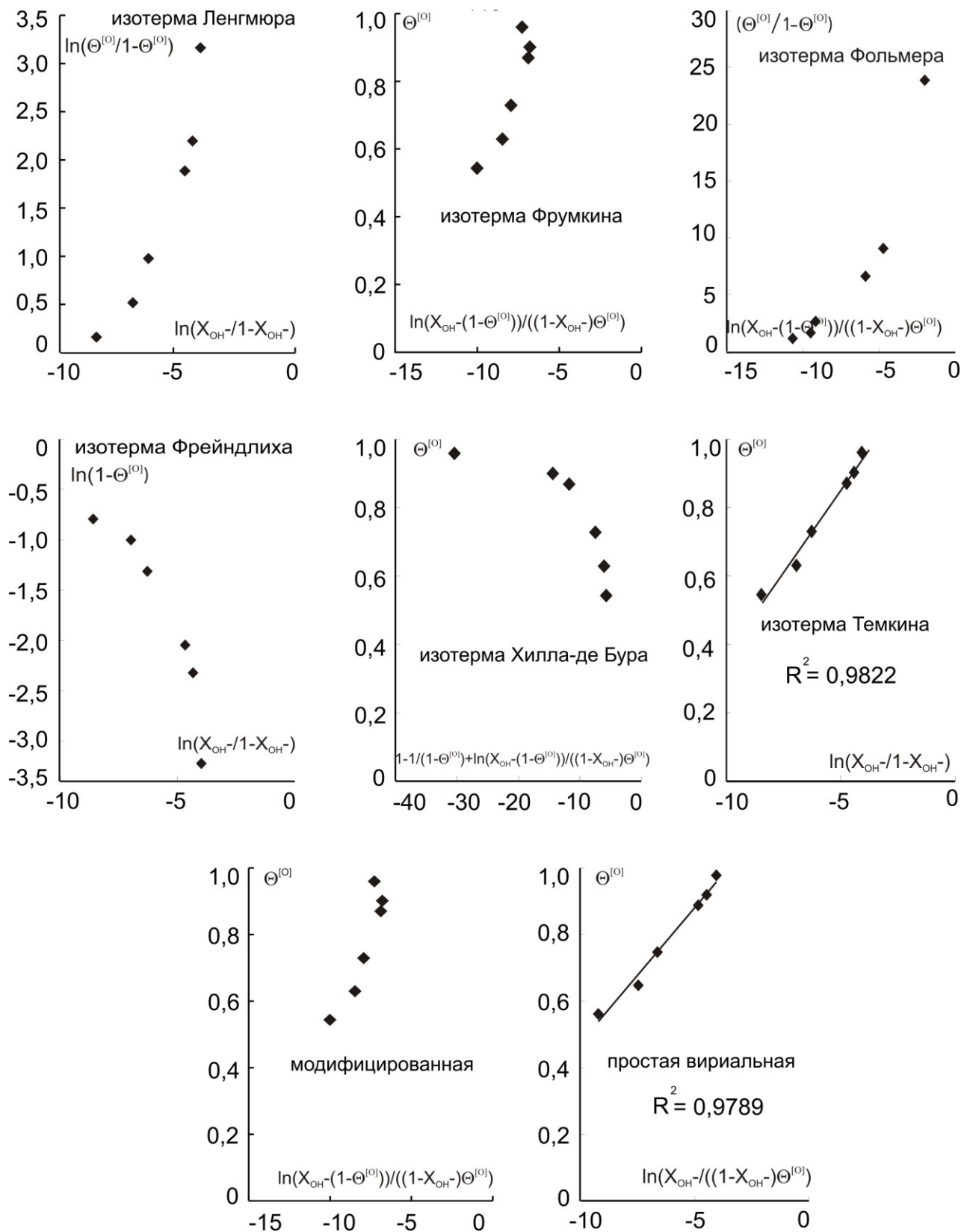


Рис. 4.18. Концентрационные изотермы суммарной адсорбции кислородсодержащих частиц на гладком золотом электроде при $E=0,62$ В, представленные в критериальных координатах линейризации для соответствующих адсорбционных моделей.

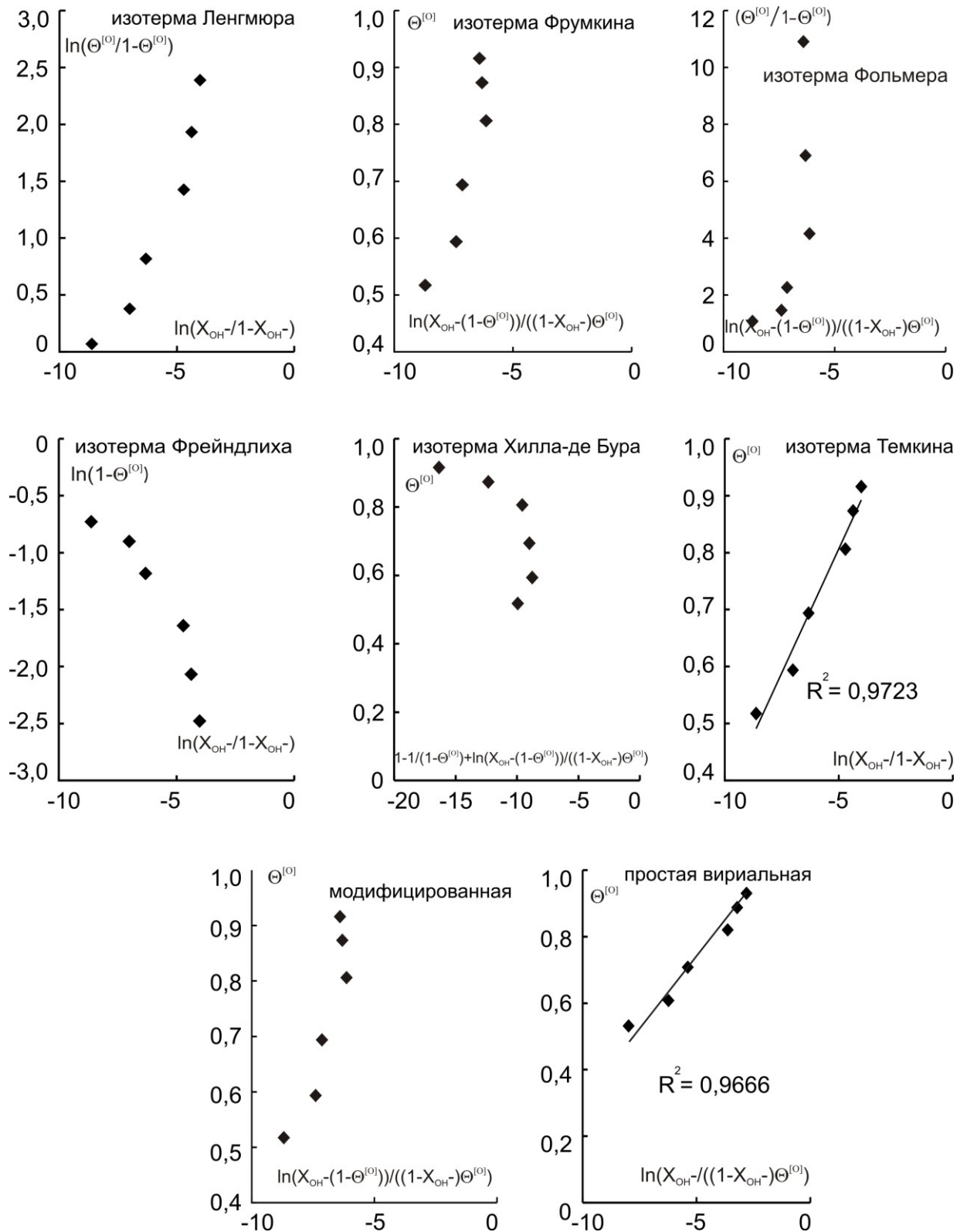


Рис. 4.19. Концентрационные изотермы суммарной адсорбции кислородсодержащих частиц на гладком золотом электроде при $E=0,82$ В, представленные в критериальных координатах линеаризации для соответствующих адсорбционных моделей.

На втором этапе графической обработки опытная $\Theta^{[O]}$, c_{OH^-} - кривая, предварительно линеаризованная в полулогарифмических координатах, перестроена в

прямых координатах, ранее рассмотренных в п.1.1.4. При этом параметр f , необходимый для такого перестроения, получен из наклона изотермы, линеаризованной в логарифмических координатах, а результаты перестроения отражены на рис. 4.20.

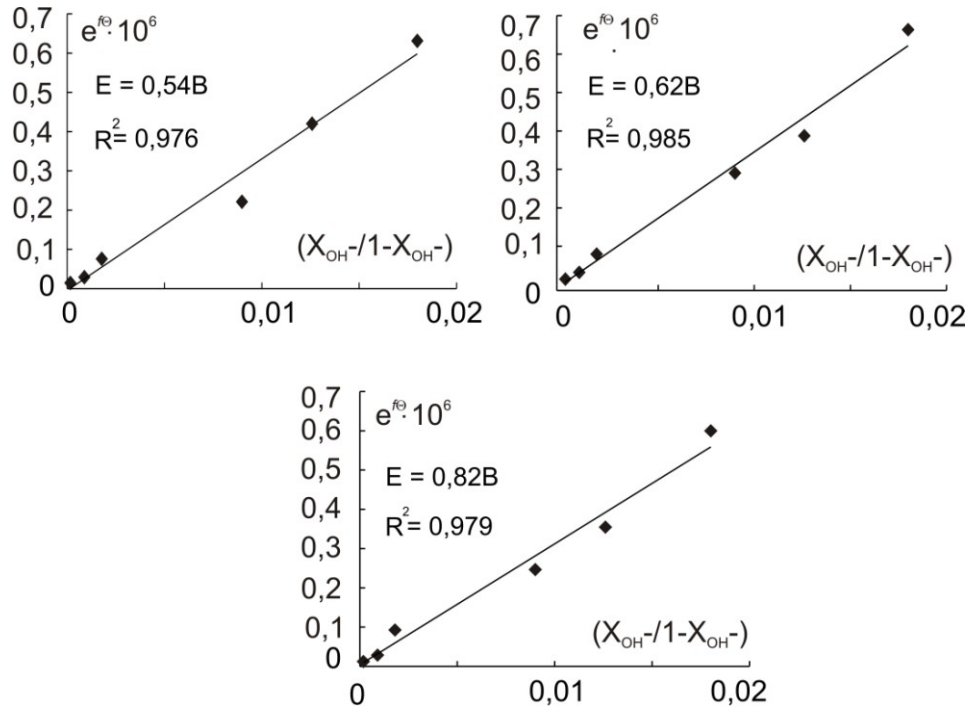


Рис. 4.20. Концентрационные изотермы адсорбции кислородсодержащих частиц на гладком золотом электроде при различных потенциалах, представленные в «прямых» координатах для модели Темкина.

Из наклонов полученных линейных зависимостей рассчитана величина стандартной константы равновесия, составляющая $\ln K_a(0) = 14,27 \pm 0,03$ при $T = 298K$ и $\Theta_{Gly^-} \rightarrow 0$; само значение $K_a(0)$ практически не зависит от E . Среднее значение изменения стандартной свободной энергии Гиббса $\Delta G_a^0(0)$ процесса обменной адсорбции различных кислородсодержащих частиц на золоте, при этих условиях, равно $-35,33 \pm 0,08$ кДж/моль. Полученные данные свидетельствуют не только о достаточно заметном хемосорбционном взаимодействии таких частиц с поверхностью золотого электрода, но и подтверждают предположение, что само адсорбционное взаимодействие протекает через один и тот же атом адсорбата; скорее всего, это атом кислорода. Результаты квантово-химического анализа, обсуждаемые в п. 1.3.5, косвенно подтверждают этот вывод.

Глава 5. Процессы адсорбции и электроокисления, протекающие в системе $\text{Au}|\text{Gly}^-, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$

5.1. Определение области электрохимической активности анионов глицина

Анодный процесс с участием анионов глицина протекает совместно с адсорбцией и окислением гидроксид-ионов и, скорее всего, самого золота, а потому данные процессы должны оказывать взаимовлияние друг на друга.

Как и при установлении кинетических закономерностей процессов в растворе фонового электролита, для изучения кинетики электроокисления аниона глицина в системе $\text{Au}|\text{Gly}^-, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$, использовали метод циклической линейной вольтамперометрии [266]. Оказалось, что общее количество наблюдаемых анодных максимумов на $i, E(t)$ -кривой не изменяется, оно равно четырем (рис. 5.1). Введение в систему $\text{Au}|\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$ анионов глицина приводит к изменению положения трех анодных максимумов тока ($A1^{\text{Gly}-}$, $A2^{\text{Gly}-}$ и $A3^{\text{Gly}-}$), по сравнению с аналогичными, полученными в растворе фонового электролита (рис. 5.1) при одном и том же значении v .

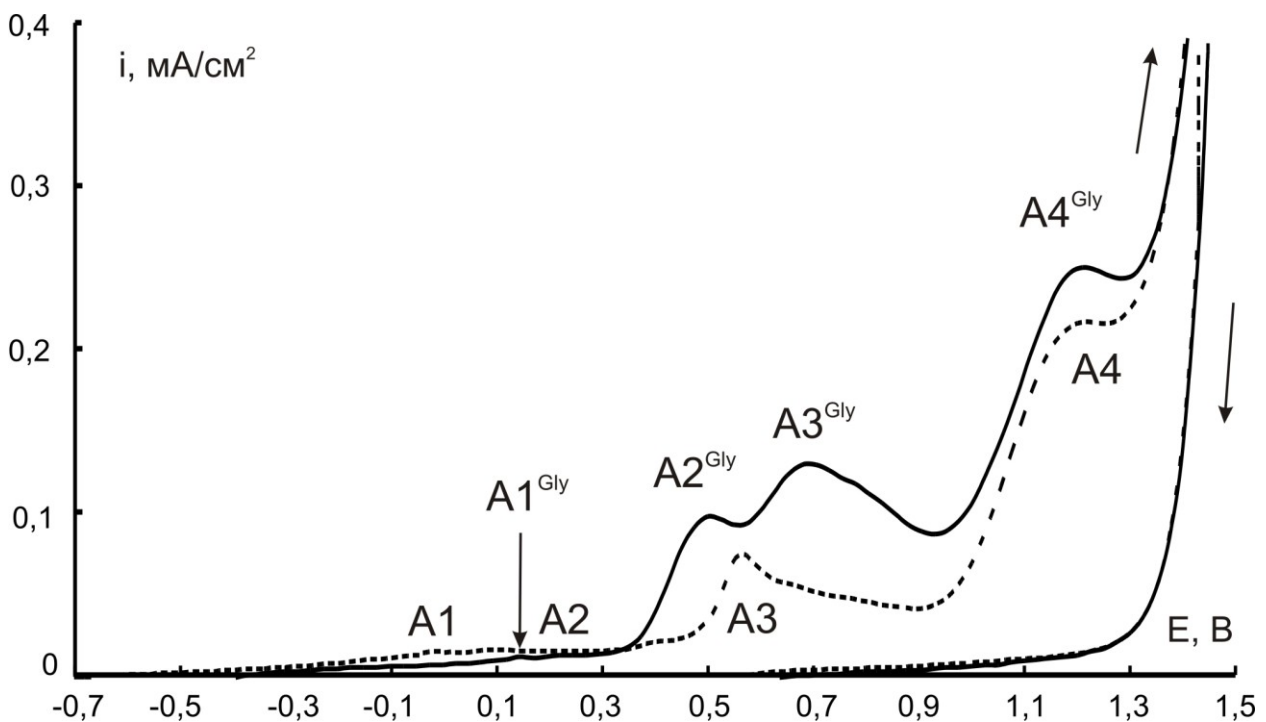


Рис. 5.1 Циклические вольтамперограммы, полученные на гладком золотом электроде в фоновом растворе (пунктир) и с добавкой 0,03М глицина; $v=0,10\text{В/с}$

Отметим, что потенциалы максимумов A_4 и A_4^{Gly} практически полностью совпадают, а это косвенно свидетельствует: природа процесса(ов), протекающих в этой области, едва ли изменилась при введении в реакционную систему анионов глицина. Однако выявить максимум A_4^{Gly} даже в области не очень высоких значений v удастся далеко не всегда, чаще наблюдается плато, осложненное токами выделения кислорода. Поэтому в дальнейшем обсуждаются только положение и амплитуда максимумов A_1^{Gly} , A_2^{Gly} и A_3^{Gly} .

Рассмотрим влияние на потенциал и амплитуду соответствующих пиков тока таких факторов, как скорость сканирования потенциала и концентрация анионов глицина. Согласно теории метода ЛВА для Ох, Red-реакции, сопровождающейся как адсорбцией, так и соадсорбцией реагентов (гл.3.), по влиянию v на i_a^m и E_a^m можно сделать вывод не только о природе лимитирующей стадии и степени кинетической обратимости процесса, но и модели доминирующего адсорбционного процесса.

Оказалось, что при $c_{\text{Gly}^-} = \text{Const}$ последовательное увеличение скорости сканирования потенциала приводит к росту амплитуды всех трех максимумов тока (рис. 5.2) и смещению их потенциалов в область анодных значений. Как и в фоновом растворе, зависимости $i_a^m - v$ линейны и достаточно строго экстраполируются в начало координат (рис. 5.3а). Это указывает на то, что стадия переноса заряда осложнена адсорбционным накоплением на электроде исходных веществ, продуктов реакции или интермедиатов, причем не исключено, что одновременно. Наклон этих зависимостей, перестроенных в двойных логарифмических координатах (рис. 5.3б), близок для различных пиковых токов, составляя $0,73-0,86^1$ (табл. 5.1). Следует также отметить, что при малых v влияние скорости сканирования на ток пика A_1^{Gly} вообще исчезает, а значит, для этой области нехарактерны как адсорбционные, так и диффузионные ограничения соответствующего процесса [266].

¹ Отличие опытного параметра $d \lg i_a^m / d \lg v$ от единицы может быть обусловлено действием ряда факторов, в частности, проявлением слабых диффузионных торможений; более детально эта проблема не изучалась.

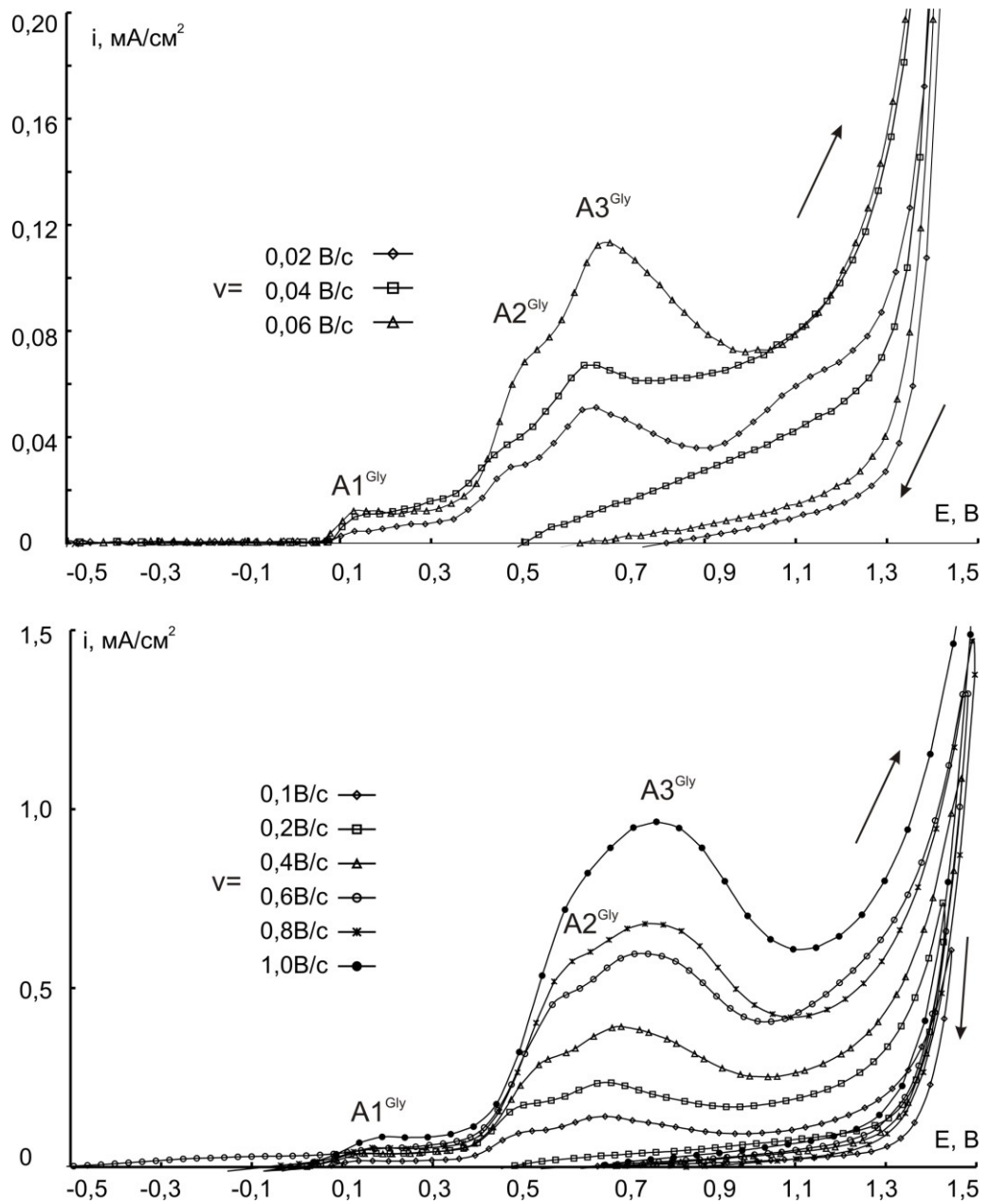


Рис. 5.2 Циклические вольтамперограммы, полученные на Au-электроде в растворе 0,13М NaOH с добавкой 0,03М глицина (pH=12,89) при различной скорости сканирования потенциала.

Таблица 5.1

Значения экспериментально полученных параметров анодных процессов электроокисления в системе Au|Gly⁻,H₂O в рамках метода ЛВА; $c_{\text{Gly}^-} = 0,03 \text{ M}$

Параметр \ Пик	A1 ^{Gly}	A2 ^{Gly}	A3 ^{Gly}
$\frac{d \lg i_a^m}{d \lg v}$	0,80±0,02	0,86±0,01	0,73±0,02
$\frac{dE_a^m}{d \lg v}, \text{B}$	0	0,067±0,007	0,064±0,006

Линейность $i_a^m - v$ зависимости характерна как для кинетически обратимо, так и кинетически необратимо протекающего электродного процесса, поэтому сделать выбор в пользу одного из механизмов можно только по влиянию v на потенциал максимума. Установлено, в частности, что потенциал пика $A1^{Gly}$ практически инвариантен к v (рис. 5.4), что указывает на квазиравновесность соответствующей электродной реакции (табл. 3.1).

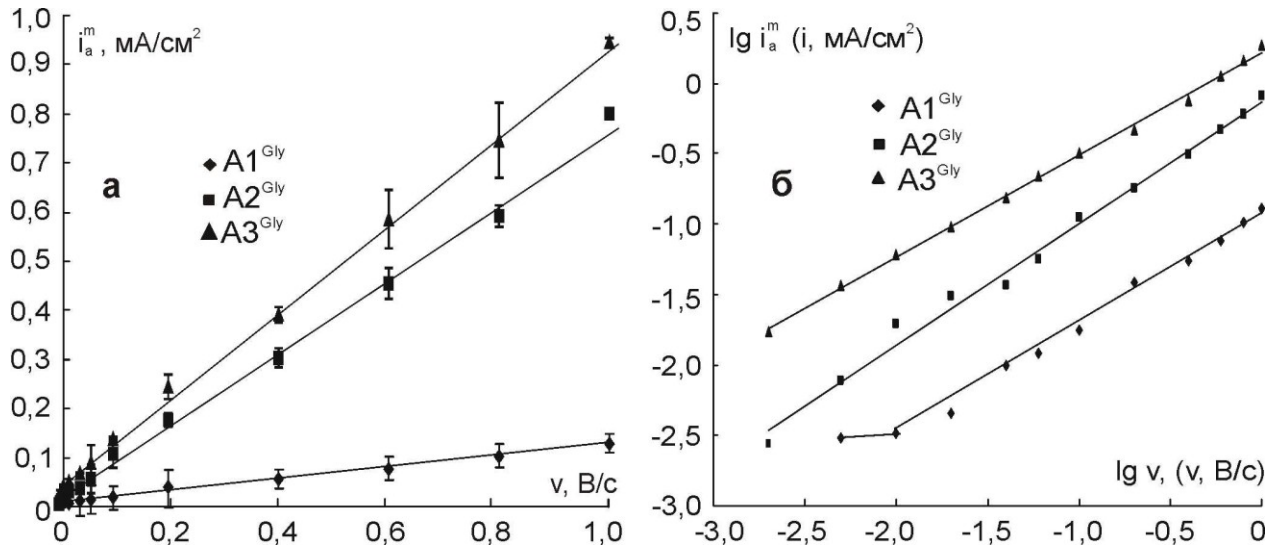


Рис. 5.3 Влияние скорости сканирования потенциала на ток в максимуме в прямых (а) и двойных логарифмических координатах (б) для растворов, содержащих 0,03М глицина.

То же характерно и для процессов, протекающих в области анодных пиков $A2^{Gly}$ и $A3^{Gly}$, но лишь если скорость сканирования потенциала не превышает 0,04В/с. Если же это значение превышено, то влияние v на E_a^m для пиков $A2^{Gly}$ и $A3^{Gly}$ уже четко проявляется. Наклоны соответствующих $E_a^m, \lg v$ -зависимостей близки, составляя $0,067 \pm 0,007$ и $0,064 \pm 0,006$ В (табл. 5.1). Согласно данным табл. 3.1, это свидетельствует об участии в необратимом процессе электроокисления двух электронов, поскольку при $\beta=0,5$ теоретическое значение $dE_a^m / d \lg v$ должно быть равно 0,059В. Тот факт, что влияние v на E_a^m для пиков $A2^{Gly}$ и $A3^{Gly}$ возникает практически при одном и том же значении скорости сканирования косвенно указывает: продукты одной реакции являются исходными веществами для другой, а, значит, процессы в области потенциалов максимумов $A2^{Gly}$ и $A3^{Gly}$ являются стадиями одной реакции.

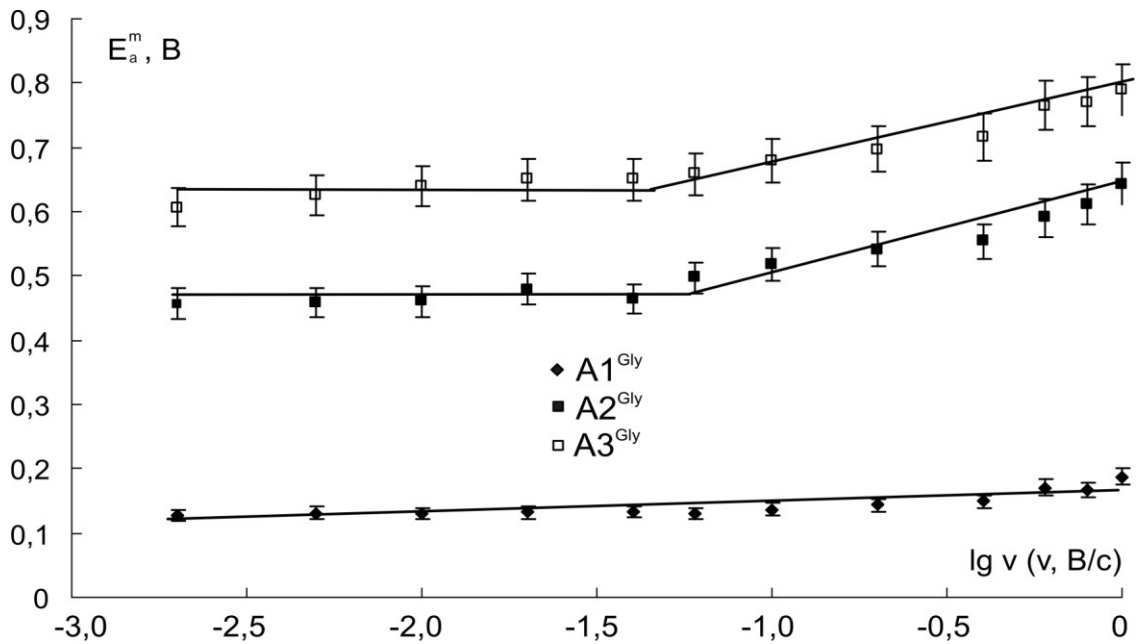


Рис. 5.4 Влияние скорости сканирования потенциала на положение анодных максимумов тока в растворах с $c_{\text{Gly}^-} = 0,03\text{M}$.

Помимо скорости изменения потенциала, на параметры анодных максимумов тока оказывает влияние концентрация фонового раствора и глицинат-ионов. Согласно диагностическим критериям метода ЛВА (табл. 3.2), с ростом концентрации любого из участников реакции ток в пике вольтамперограммы должен увеличиваться, причем независимо от направления сканирования потенциала, степени обратимости электрохимической стадии и модели адсорбционных взаимодействий. Кроме того, по характеру изменения E_a^m с концентрацией электроактивного вещества можно сделать вывод о доминирующей адсорбционной форме – Ox или Red. При последовательном переходе от одной стадии процесса к другой (по мере роста E) природа обеих форм может измениться.

На рис. 5.5 представлены фрагменты циклических вольтамперограмм, полученных на золотом электроде в 0,1M растворе NaOH с различной концентрацией аниона глицина. Как и ожидалось, при $v = \text{Const}$, рост концентрации аминокислоты приводит к увеличению амплитуды всех максимумов, а также к изменению положения максимума $A3^{\text{Gly}}$, положение пиков $A2^{\text{Gly}}$ и $A3^{\text{Gly}}$ практически сохраняется неизменным.

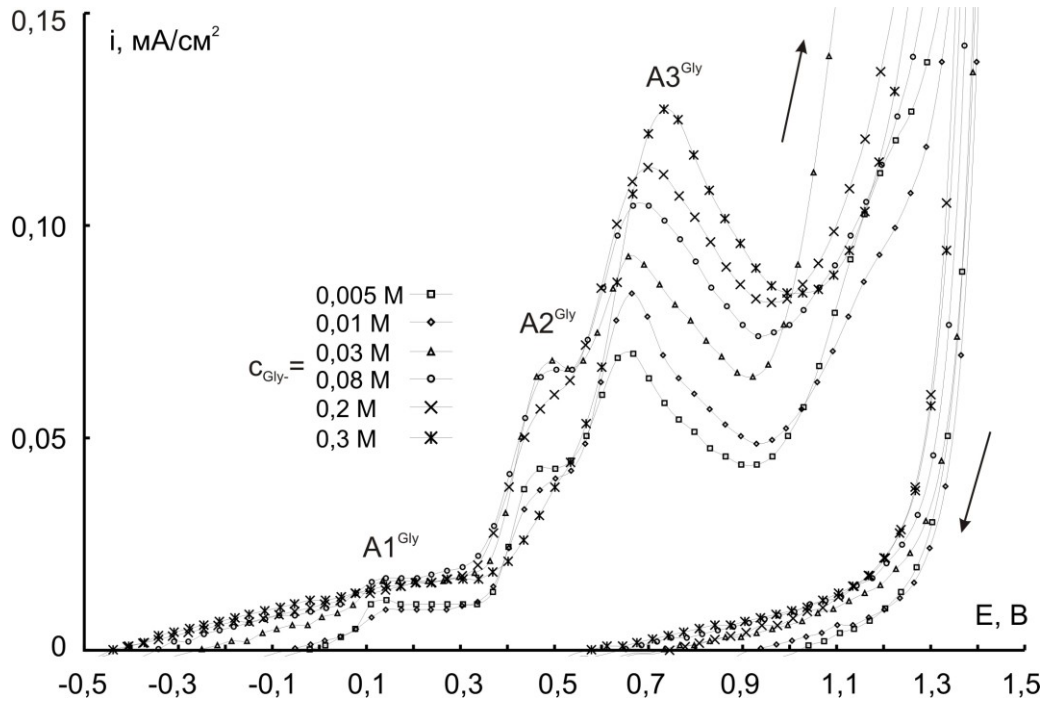


Рис. 5.5 Анодные ветви циклических вольтамперограмм, полученных на Au электроде в растворах NaOH с добавкой глицинат-ионов различной концентрации; $v=0,06\text{В/с}$, $\text{pH}=12,89$.

Схожее влияние оказывает и увеличение c_{OH^-} в растворах с неизменной концентрацией глицинат-аниона (рис. 5.6). При этом, однако, имеет место уже разблагораживание потенциалов второго и третьего максимумов, особенно заметное для пика $A2^{\text{Gly}}$; форма $i, E(t)$ -кривых в целом остается неизменной.

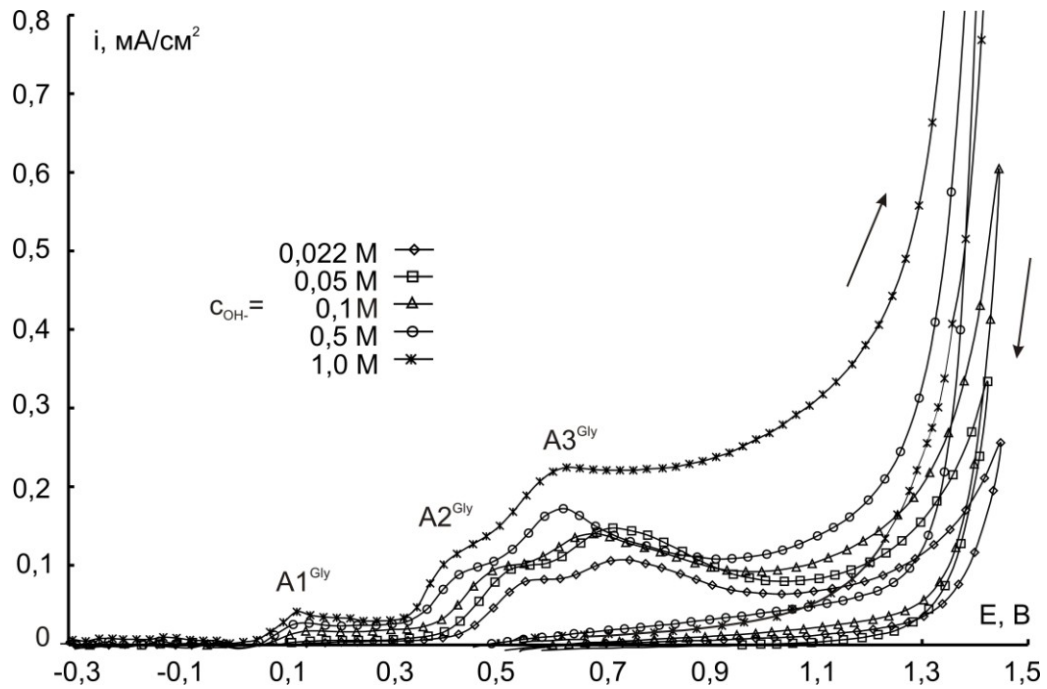


Рис. 5.6 Анодные ветви циклических вольтамперограмм, полученные при скорости сканирования потенциала $0,1\text{В/с}$ на золотом электроде в растворах с различной концентрацией гидроксид-ионов и $c_{\text{Gly}^-}=0,03\text{М}$

Зависимости $\lg i_a^m - \lg c_{\text{Gly}^-}$ линейны, в пределах погрешности опыта, для всех рассматриваемых анодных пиков (рис. 5.7а), но их наклоны $d \lg i_a^m / d \lg c_{\text{Gly}^-}$ заметно меньше единицы (табл. 5.2). Линейны и $\lg i_a^m, \lg c_{\text{OH}^-}$ -зависимости (рис. 5.7б), причем и их наклон весьма невелик. На наш взгляд, полученный результат подтверждает: окисление глицина идет именно из адсорбированного состояния, при этом в разных стадиях этого процесса принимают участие адсорбированные ионы гидроксила или продукты их анодного превращения.

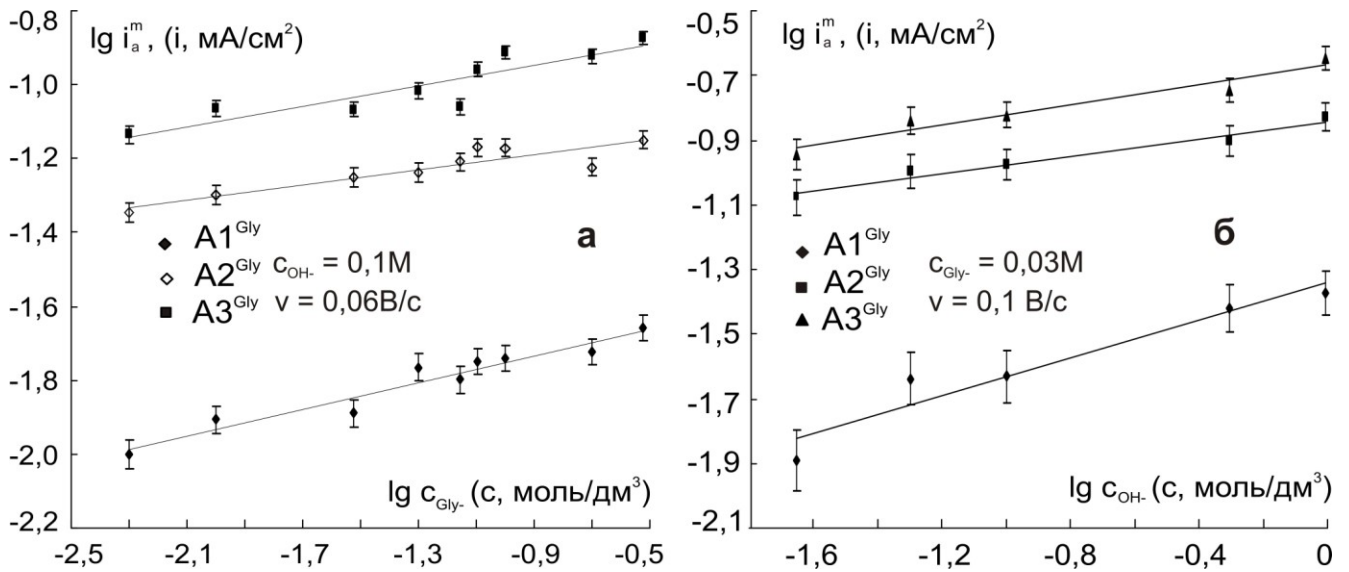


Рис. 5.7 Влияние концентрации аминокислоты (а) и гидроксид-ионов (б) на амплитуду анодных максимумов тока в системе Au|Gly⁻, OH⁻, H₂O

Таблица 5.2

Влияние концентрации OH⁻ и анионов глицина на токи и потенциалы анодных максимумов

Параметр \ Пик	A1 ^{Gly}	A2 ^{Gly}	A3 ^{Gly}
$d \lg i_a^m / d \lg c_{\text{Gly}^-} \Big _{c_{\text{OH}^-}}$	0,10±0,01	0,18±0,02	0,14±0,01
$d \lg i_a^m / d \lg c_{\text{OH}^-} \Big _{c_{\text{Gly}^-}}$	0,13±0,01	0,15±0,01	0,29±0,03
$dE_a^m / d \lg c_{\text{Gly}^-} \Big _{c_{\text{OH}^-}}$	0	0	0 (с≤0,07M) 0,115±0,01 (с>0,07M)
$dE_a^m / d \lg c_{\text{OH}^-} \Big _{c_{\text{Gly}^-}}$	0	-0,067±0,01	-0,073±0,01

Неоднозначно влияние концентрации на потенциалы анодных максимумов E_a^m . Положение пиков A1^{Gly} и A2^{Gly}, оказалось, инвариантно к изменению количества глицинат-ионов в растворе (рис. 5.8а). Согласно данным теоретического анализа,

адсорбция анионов при этом может описываться как моделью Ленгмюра, так и неленгмюровской изотермой, но лишь при условии, что $d\psi_{Ox}/d\Theta_{Ox} = d\psi_{Red}/d\Theta_{Red}$ (табл. 3.2).

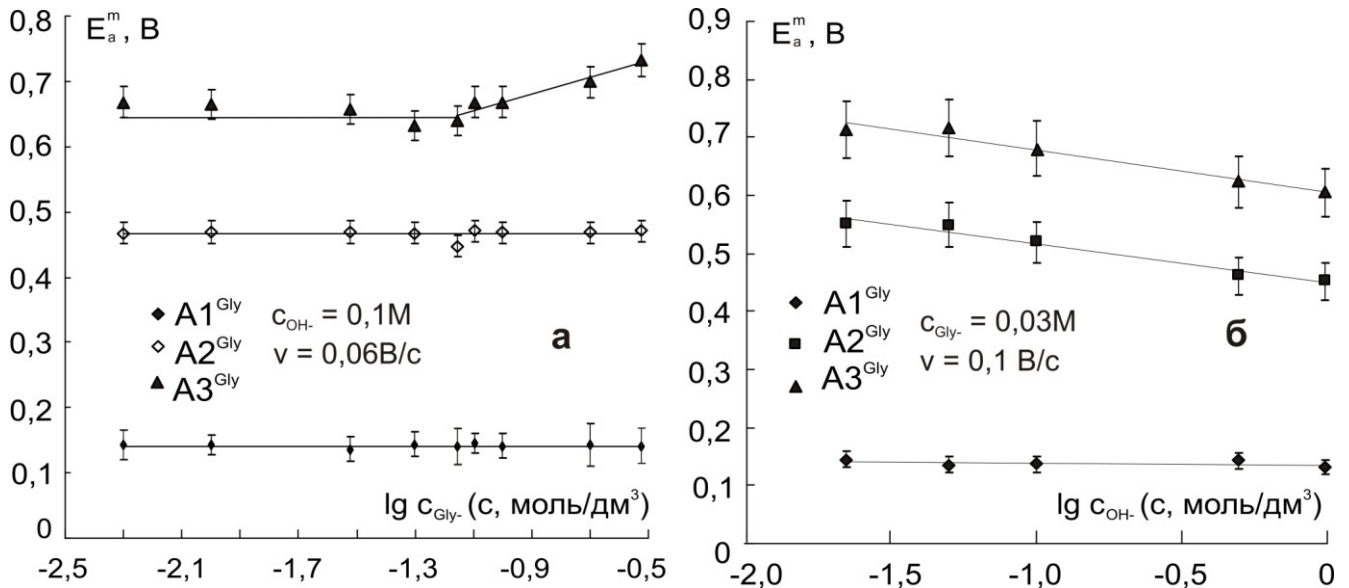


Рис. 5.8. Зависимость потенциала максимума тока от концентрации аминокислоты

Сложнее выглядит концентрационная зависимость максимума $A3^{Gly}$. Пока значение c_{Gly-} меньше $0,07 \text{ моль/дм}^3$, положение данного пика практически не меняется с ростом концентрации Gly^- . Когда же концентрация аминокислоты становится больше $0,07 \text{ моль/дм}^3$, максимум $A3^{Gly}$ начинает смещаться в анодную сторону, при этом $dE_a^m/d \lg c_{Gly-} = 0,115 \pm 0,010 \text{ В}$. Если независимость потенциала максимума от концентрации глицина еще не может служить критерием выбора адсорбционной модели, реализуемой в ходе Ox , Red -реакции, то сам факт изменения потенциала пика с концентрацией электроактивного вещества четко указывает на неленгмюровский характер адсорбции хотя бы одного из реагентов (см. табл. 3.2). Показательна величина данного параметра, близкая к $0,118 \text{ В}$ (при $\beta=1/2$). Скорее всего, процесс электроокисления Gly^- (в данной области его концентраций) в области потенциалов пика $A3^{Gly}$ лимитируется одноэлектронной поверхностной электрохимической реакцией [266].

Важно, что и зависимость E_a^m для пиков $A2^{Gly}$ и $A3^{Gly}$ от $\lg c_{OH-}$ оказалась линейной, причем с отрицательным наклоном во всем изучаемом интервале кон-

центраций (табл. 5.2). Данный результат свидетельствует: ОН⁻-ионы (либо интермедиаты их анодного превращения) не только принимают непосредственное участие в гетерогенной реакции окисления анионов глицина (в данном случае Red-форма), но и их влияние на адсорбируемость продуктов деструкции самого глицина (некую Ох-форму) слабое. Действительно, если $c_{\text{ОН}^-} = \text{Const}$, то, согласно данным табл. 3.2, по положительному наклону $dE_a^m / d \lg c_{\text{Gly}^-}$ можно заключить: $d\psi_{\text{Gly}^-} / d\Theta_{\text{Gly}^-} < d\psi_{\text{Ох}} / d\Theta_{\text{Ох}}$, а значит, с ростом концентрации Gly⁻ адсорбционная активность продуктов его окисления (Ох-форма) также растет. Однако если $c_{\text{Gly}^-} = \text{Const}$, то отрицательный наклон производной $dE_a^m / d \lg c_{\text{ОН}^-}$ иллюстрирует, что теперь уже $d\psi_{\text{Gly}^-} / d\Theta_{\text{Gly}^-} > d\psi_{\text{Ох}} / d\Theta_{\text{Ох}}$. Следовательно, по мере увеличения $c_{\text{ОН}^-}$ в растворе адсорбционная активность продуктов окисления глицина снижается. Последнее, на наш взгляд, обусловлено ростом заполнения поверхности различными формами адсорбированного кислорода, что и приводит к спаду адсорбируемости продуктов окисления самого глицинат-иона.

Обобщая полученные результаты, можно сделать следующие промежуточные выводы:

- Область потенциалов электрохимической активности адсорбированных ионов глицина в щелочной среде перекрывается с областью потенциалов адсорбции и электроокисления гидроксид-ионов, что предопределяет наличие взаимовлияния этих процессов на Au-электроде.
- Лимитирующей стадией процесса электроокисления аниона глицина на золоте, по крайней мере в области потенциалов пика $A3^{\text{Gly}}$, является стадия переноса заряда. При этом глицин окисляется из адсорбированного состояния, а в реакции участвует адсорбированный ОН⁻-анион.
- В зависимости от потенциала Au-электрода, концентрации аминокислоты и ОН⁻-анионов в растворе, доминирующей адсорбционной формой могут быть как анионы глицина, так и продукты его окисления. Адсорбция всех участников процесса электроокисления анионов аминокислоты на золоте в щелочной среде является неленгмюровской.

5.2. Установление продуктов адсорбции и электроокисления глицинат-ионов на Au-электроде

Для установления природы адсорбированных частиц, а также продуктов электроокисления в системе $\text{Au}|\text{Gly}^-, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$ получены *in-situ* ИК-спектры отражения на гладком золотом электроде при различных потенциалах (рис. 5.9). Наряду с полосами, характерными для кислородных соединений золота (зафиксированных на ИК-спектрах отражения в растворе фонового электролита, рис. 4.6), в широкой области потенциалов фиксируются также характеристические для исходной аминокислоты полосы (1520 и 1640 см^{-1}), отвечающие деформационным колебаниям $-\text{NH}_2$ и $-\text{COO}^-$ групп [239, 267]. Интенсивность этих полос слабо, но достаточно монотонно уменьшается с ростом E (рис. 5.10а), что свидетельствует об электрохимическом превращении глицина, как было показано выше, из адсорбированного состояния.

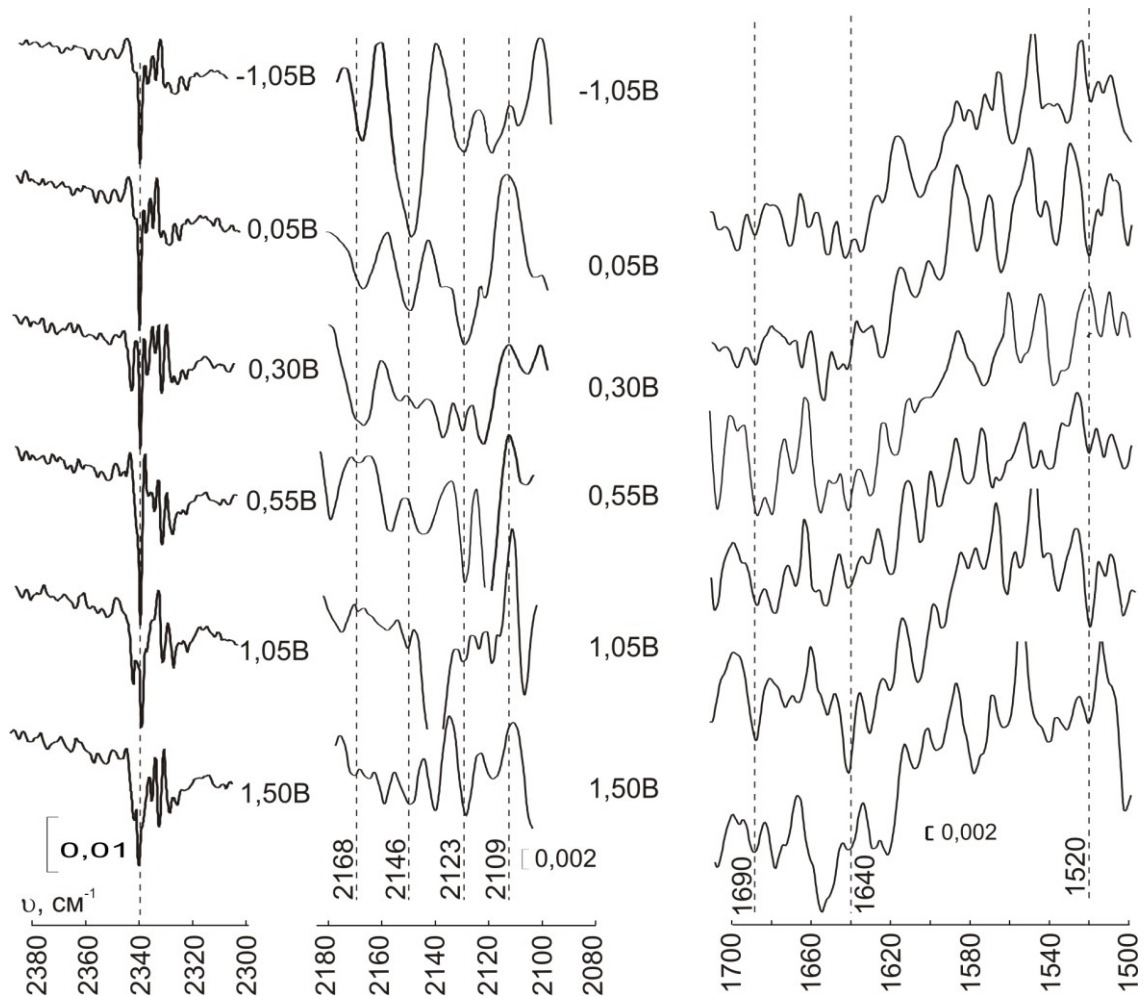


Рис. 5.9 Фрагменты ИК-спектров отражения, полученных в растворах гидроксида натрия на золотом электроде с добавкой 0,03М глицина

Показательно, что указанный спад величины относительной интенсивности проявляется уже в области отрицательных потенциалов, где анион глицина, согласно термодинамической оценке, должен быть электрохимически устойчив. По всей видимости, адсорбция Gly^- на золоте является диссоциативной, на что уже указывалось в ряде работ [101, 102] и сопровождается образованием радикала $\text{NH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_{2(\text{ads})}$ и аниона $\text{COO}^-_{(\text{ads})}$. Обе частицы, скорее всего, весьма поверхностно активны и неустойчивы по отношению к анодному окислению в процессах типа:

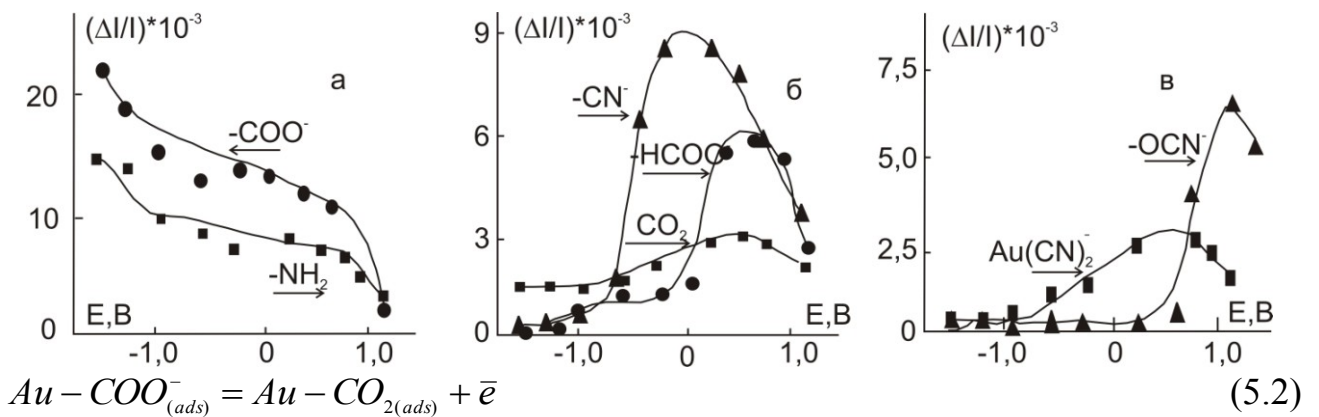
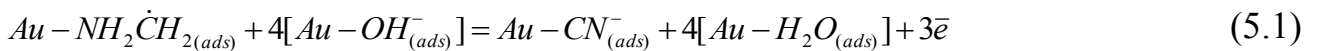
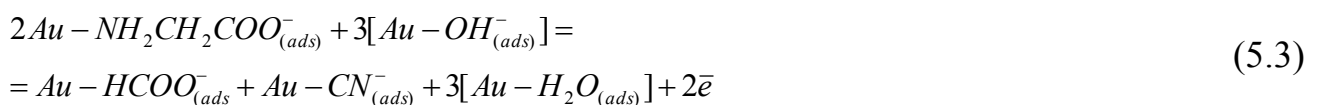


Рис. 5.10 Зависимость относительной интенсивности полос поглощения от потенциала золотого электрода в растворах с добавкой 0,03М глицина

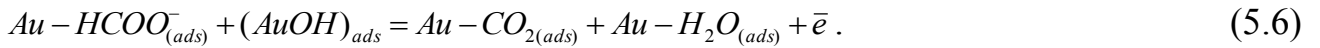
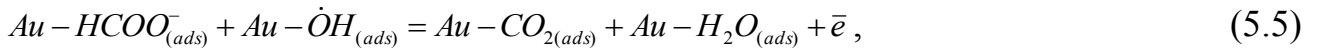
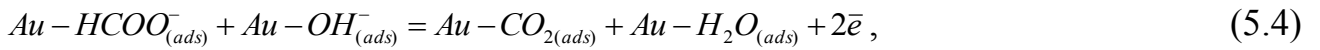
Образующиеся при этом продукты термодинамически стабильны и надежно фиксируются в ходе получения *in situ* ИК-спектров, давая узкие биполярные полосы с $\nu=2109$ и 2123см^{-1} (CN^-) и размытую полосу в интервале частот $2340\text{-}2360\text{см}^{-1}$ (CO_2) (рис. 5.9).

Не исключен и параллельный канал окисления аниона глицина (либо продуктов его диссоциативной хемосорбции¹), также протекающего с участием адсорбированных ионов OH^- , в котором помимо CN^- и H_2O образуются и адсорбированные формиат-ионы:



¹ Согласно [101, 268], анион глицина занимает на поверхности золота два адсорбционных центра.

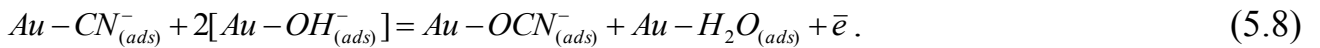
Их присутствию на электроде уже при $E \geq -1,0\text{В}$ отвечает узкая биполярная полоса с частотой $\nu = 1690\text{см}^{-1}$, хотя интенсивность колебаний невысока (рис. 5.10б). Однако начиная с $E \geq -0,20\text{В}$, она существенно повышается и достигает максимума при $E \sim -0,60\text{В}$. Поскольку именно в этой области потенциалов происходит образование $\dot{O}H_{(ads)}$, а также адсорбционного моногидроксида $(AuOH)_{(ads)}$, то не исключено участие и этих реакционно-активных форм кислорода, помимо OH^- , в электрохимическом доокислении $HCOO^-$ в реакциях типа:



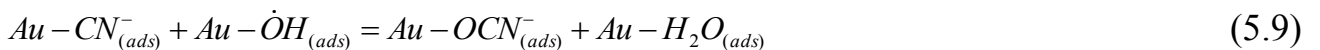
Анион $CN_{(ads)}^-$, образующийся уже при достаточно отрицательных потенциалах, несомненно, принимает участие в процессе анодного растворения самого золота с образованием его прочных цианидных комплексов. В наших экспериментах зафиксирована, в частности, полоса с $\nu = 2146\text{см}^{-1}$, характеристичная для адсорбированного билигандного комплекса $Au(I)$:



Начиная уже с $E = -0,70 \div -0,60\text{В}$, интенсивность этой полосы увеличивается и лишь при $E > 0,50 \div 0,60\text{В}$ начинает снижаться (рис. 5.10в). Последнее может быть связано с начинающимся процессом электрохимического, с участием $OH_{(ads)}^-$, доокисления цианид-иона до цианат-иона ($\nu = 2168\text{см}^{-1}$):



Более вероятным, однако, представляется участие в процессах гетерогенно-химического образования OCN^- моно- и бирадикальных форм кислорода:



Тем не менее, с полным правом в процессы типа (5.9) и (5.10) могут быть вовлечены не радикальные формы кислорода, адсорбированные на золоте, а 2D-оксиды

Au(I) и Au(II); различить эти процессы экспериментально в настоящее время едва ли возможно.

Показательно, что максимум интенсивности характеристичных колебаний для OCN^- приходится на $E \sim 1,10\text{В}$, а его последующее снижение с ростом потенциала, несомненно, связано с появлением фазовых оксидов золота, прежде всего Au_2O_3 , а также начинающимся процессом анодного выделения кислорода. Заметим, что примерно в этой области потенциалов лежит и верхняя граница анодной активности анионов Gly^- , поскольку при $E > 1,10\text{В}$ интенсивность колебаний $-\text{COO}^-$ и $-\text{NH}_2$ становится исчезающе малой (рис. 5.10а).

При записи уравнений процессов (5.1)-(5.9) предполагалось, что все они протекают в адсорбционном слое на поверхности Au-электрода, т.е. идут по механизму Ленгмюра-Хиншельвуда. Однако не исключено, что по крайней мере в части этих реакций участвуют частицы их приэлектродного слоя, что соответствует т.н. «ударному» механизму Ридила [269]. В целом вопрос о пространственной локализации реагентов в гетерогенных процессах чрезвычайно сложен и требует специального изучения с привлечением прецизионных спектроскопических, оптических и фотоэлектрохимических методов исследований [26, 32, 270]; в данной работе такая задача не ставилась.

Представленная выше вероятная схема превращений Gly^- на Au-электроде в широкой области потенциалов, главным образом, базируется на результатах *in situ* FTIR-спектроскопии и не предполагает участие в процессах гипотетических фрагментов типа AuCOO^- , рассматриваемых в [101]. Кроме того, в ней учтены полученные выше данные (Гл. 4) об особенностях анодного поведения золота в щелочной среде, а также принята во внимание взаимозависимость основных электродных процессов окисления Gly^- и OH^- . Эти процессы, как мы полагаем, кинетически сопряжены по интермедиатам, в качестве которых могут выступать ионные, молекулярные и радикальные формы, а также адсорбционные оксиды золота. Фактически в схему сопряжения парциальных электродных реакций следует включить и стадии электроокисления самого металла.

Серьезным осложняющим моментом при рассмотрении возможной схемы реакции является тот факт, что электрохимические стадии с участием адсорбированных на золоте анионов $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$, NH_2^- , HCOO^- и $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ полагаются протекающими уже при $E \geq -1,0 \div -0,80\text{В}$, однако на анодных вольтамперограммах токи в этой области потенциалов весьма низкие, а какие-либо значимые пики не выявляются. На наш взгляд, это связано с общей низкой скоростью данных реакций в области отрицательных электродных потенциалов, из-за чего их парциальные анодные токи маскируются катодными, заметно большими по величине. Проведенная корректировка результирующего тока на вклад возможных побочных реакций (см. п. 2.1.4.), является достаточно грубой, тогда как чувствительность *in situ* ИК-спектроскопии отражения оказалась весьма высока.

Не исключено, кроме того, что наблюдаемое изменение относительной интенсивности характеристических колебаний функциональных групп как самого глицина, так и частиц типа NH_2^- и HCOO^- в области $E \leq -0,20\text{В}$ вообще обусловлено не химическими, а физическими причинами. Возможно, в частности, изменение пространственной ориентации частиц адсорбатов, изменение заряда поверхности Au-электрода, перестройка структуры аминокислоты в электрическом поле металла и т.д. Ясно, что эти процессы и не должны характеризоваться фарадеевскими токами.

Хотя сколь-либо детальное изучение упомянутых процессов в рамках данной работы не проводилось, некоторая неопределенность в плане интерпретации результатов FTIR-спектроскопии не принципиальна. Дело в том, что последующие исследования, касающиеся изучения адсорбционного накопления Gly^- и продуктов его анодной деструкции в щелочной среде, проведены только в области $E > -0,20\text{В}$, где фиксируются четкие пики на вольтамперограммах как в фоновом электролите, так и в глицинсодержащем растворе.

5.3. Адсорбционное накопление глицинат-ионов и продуктов их анодной деструкции на поверхности золота

Адсорбцию глицина на поверхности золотого электрода из щелочного водного раствора изучали методом сложных потенциостатических анодно-катодных импульсов тока, описанных в п. 2.2.2.

На первом этапе определялась зависимость суммарной степени заполнения поверхности золота адсорбатами различного типа, обозначенной далее как Θ^Σ , от потенциала адсорбции ($E_{\text{ads}} = -0,3 \div 0,9\text{В}$). Исследуемую область потенциалов выбирали по полученным ранее вольтамперограммам (рис. 5.2), ограничиваясь началом области образования фазового оксида золота А4. Степень заполнения поверхности различными формами кислорода рассчитывали по уравнению (2.2).

Установлено [266], что наличие глицина в исследуемом растворе приводит к уменьшению Θ^Σ в сравнении с аналогичной величиной $\Theta^{[\text{O}]}$, полученной в растворе фонового электролита (рис. 5.11). Такое уменьшение особо четко просматривается в области потенциалов $0,00 \div 0,80\text{В}$, что позволяет считать ее областью электроокисления глицина и накопления на электроде его самого и продуктов деструкции.

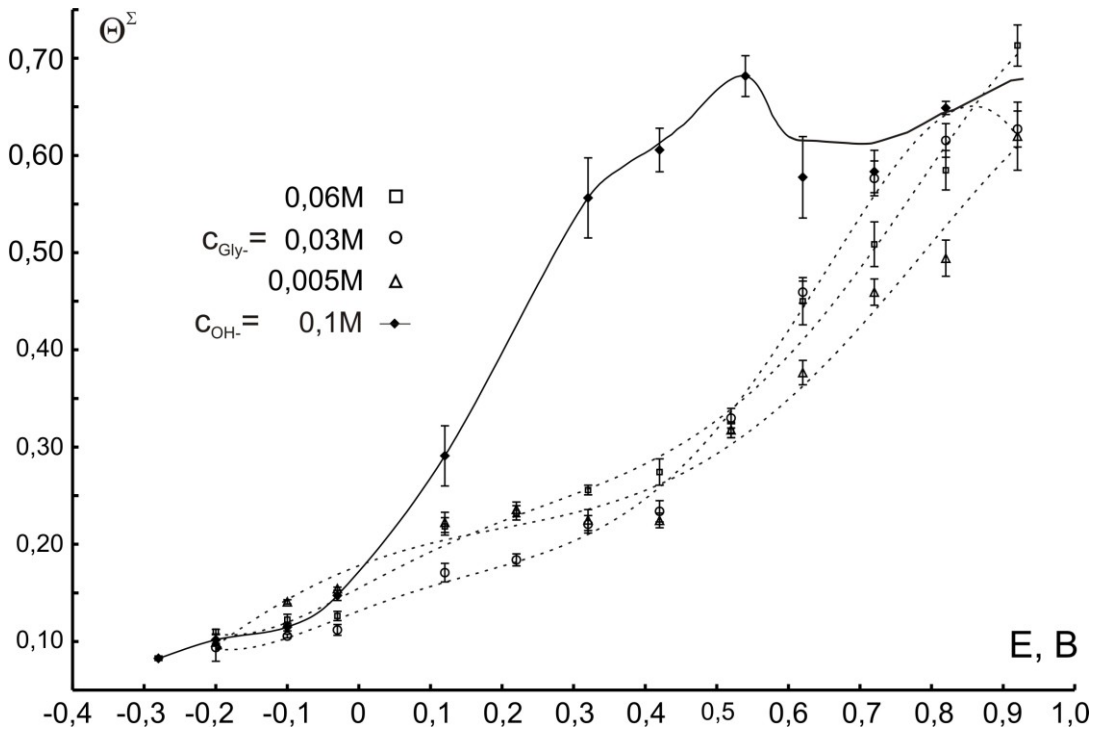


Рис. 5.11 Зависимость суммарной степени заполнения поверхности золота кислородсодержащими частицами различного типа в фоновом растворе и с добавкой глицина; $\tau_{\text{ads}}=400\text{с}$

С ростом анодного потенциала степень заполнения Θ^Σ также увеличивается, причем особенно резко при $E \geq 0,45\text{В}$. Влияние концентрации Gly^- проявляется слабо, хотя и слегка выходит за рамки погрешности опыта. Можно полагать, что адсорбция кислорода на золоте несколько снижается по мере роста c_{Gly^-} .

Как показано ранее (п. 4.2.3), процессы адсорбции и анодного окисления анионов глицина и компонентов фонового электролита взаимосвязаны, а потому строго разделить парциальные заряды, отвечающие адсорбционному накоплению и анодному окислению самого глицина и анионов фонового электролита, в рамках данного исследования невозможно. Поэтому в качестве первого приближения такое взаимовлияние не учитывали, что позволяет, путем формального вычитания Θ^Σ из $\Theta^{[O]}$, оценить заполнение поверхности золота глицином и продуктами его деструкции при различных потенциалах адсорбции (рис. 5.12):

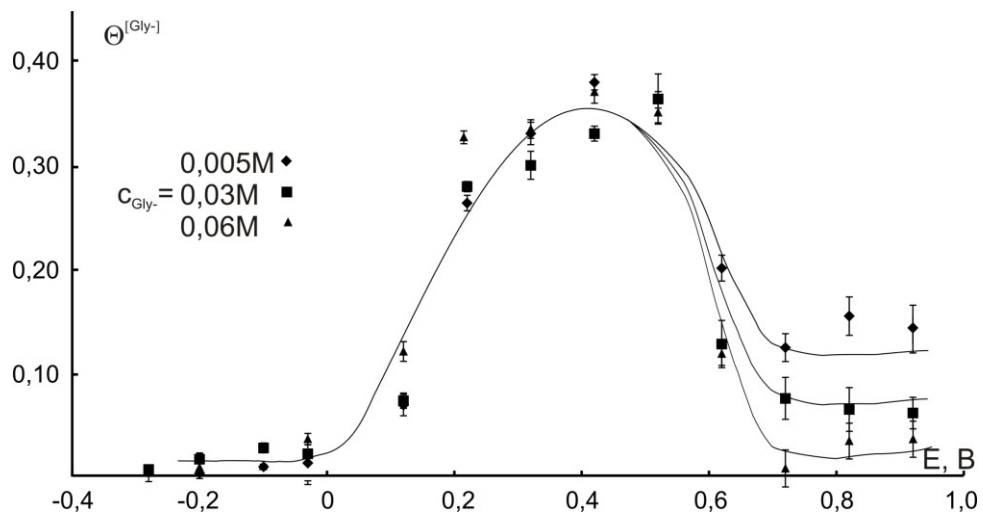


Рис. 5.12 Зависимость степени заполнения поверхности анионом глицина и продуктами его анодной деструкции от потенциала электрода; $\tau_{\text{ads}}=400\text{с}$

Полученная кривая имеет характерную куполообразную форму с максимумом при потенциале $\sim 0,40\text{В}$. Значение $\Theta^{[\text{Gly}^-]}$ практически не меняется, при увеличении концентрации глицина более чем на порядок, вплоть до значений потенциала $\sim 0,50\text{В}$. При более высоких E величины $\Theta^{[\text{Gly}^-]}$, соответствующие меньшей объемной концентрации аминокислоты, оказались выше, чем аналогичная характеристика при максимальном содержании глицина в растворе. Данное обстоя-

тельство, как уже упоминалось выше, вполне может быть связано с меньшей адсорбируемостью продуктов электроокисления глицина.

Дальнейшие исследования процесса адсорбции проводились при фиксированном потенциале 0,40В, отвечающего максимальной степени заполнения поверхности золота анионами глицина и продуктами его электропревращения. Учитывая, что процессы адсорбции и электроокисления Gly^- и OH^- -ионов взаимосвязаны, оперировали значением степени заполнения поверхности Θ^Σ . В ходе интерпретации результатов полагали, в качестве допущения, что закономерности адсорбции на золоте всех частиц различного типа (Gly^- , OH^- , интермедиатов и продуктов их окисления) одинаковы.

Типичные кинетические изотермы адсорбции, линеаризованные в полулогарифмических координатах, приведены на рис. 5.13. В отличие от кинетических изотерм адсорбции, полученных в растворе фонового электролита (рис. 4.14), на данных изотермах отсутствует индукционный период (скорее всего, он очень короткий). Стационарное же заполнение поверхности золота адсорбатом достигается, как и в фоновом электролите, к одному и тому же моменту времени – 400с. Последнее весьма показательно, ибо еще раз иллюстрирует глубокую взаимосвязь парциальных анодных процессов с участием Gly^- и OH^- . Поэтому для построения стационарной изотермы адсорбции использованы величины Θ^Σ , отвечающие значениям $\tau_{\text{ads}}=400\text{с}$ и разным исходным концентрациям глицина.

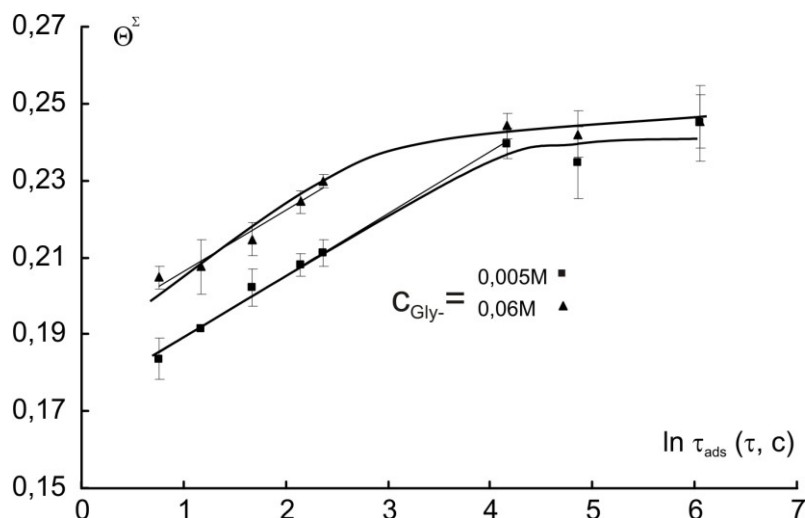


Рис. 5.13 Кинетические изотермы адсорбции, полученные на золотом электроде при $E=0,40\text{В}$ в растворах глицина различной концентрации.

В качестве примера соответствующие данные представлены на рис. 5.14.

Для выбора изотермы, наилучшим образом описывающей адсорбцию компонентов системы $\text{Au}|\text{OH}^-, \text{Gly}^-, \text{H}_2\text{O}$ проведен математический анализ полученной стационарной концентрационной изотермы, далее рассматриваемой как квазиравновесная, который включал два основных этапа.

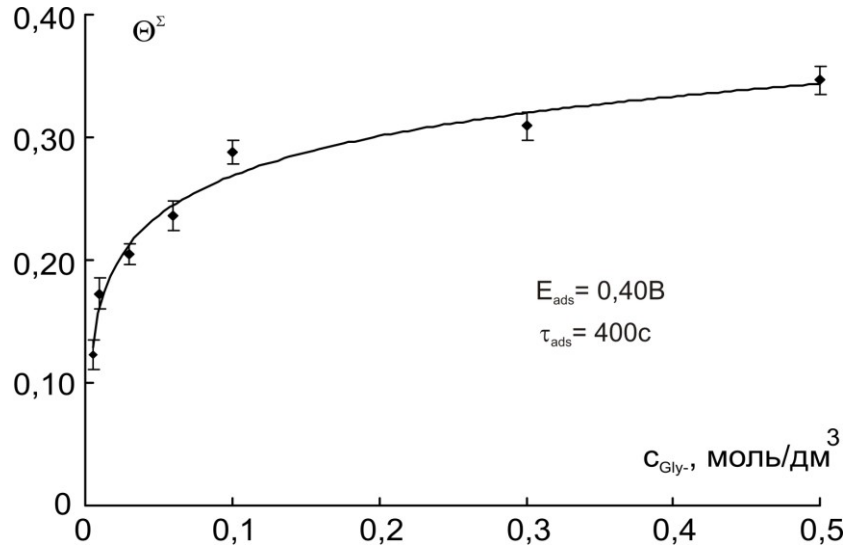


Рис. 5.14 Влияние концентрации анионов глицина на суммарную стационарную степень заполнения поверхности золота исходными веществами, продуктами и интермедиатами окисления в системе $\text{Au}|\text{OH}^-, \text{Gly}^-, \text{H}_2\text{O}$.

На первом этапе экспериментально найденная зависимость $\Theta^\Sigma - C_{\text{Gly}^-}$ перестраивалась в различных полулогарифмических (либо двойных логарифмических) критериальных координатах, соответствующих базе изотерм одноцентровой адсорбции, обсуждаемой ранее в п. 1.1.4. Последнее возможно лишь в рамках допущения об одинаковой природе парциальных изотерм адсорбции всех типов адсорбатов в системе. Оказалось, что в этом случае для описания процесса адсорбции формально (т.е. ориентируясь на сам факт линейизации и коэффициент корреляции R^2) могут быть использованы все имеющиеся изотермы (рис. 5.15).

Поскольку сделать выбор в пользу одной из них, опираясь лишь на значение коэффициента корреляции, весьма затруднительно, на втором этапе графической обработки соответствующие зависимости перестраивались в прямых координатах, индивидуальных для каждого типа изотермы. Параметры, необходимые для такого перестроения (m , f и $2a$), получали из наклона соответствующей изотермы, предварительно линейаризованной в логарифмических координатах.

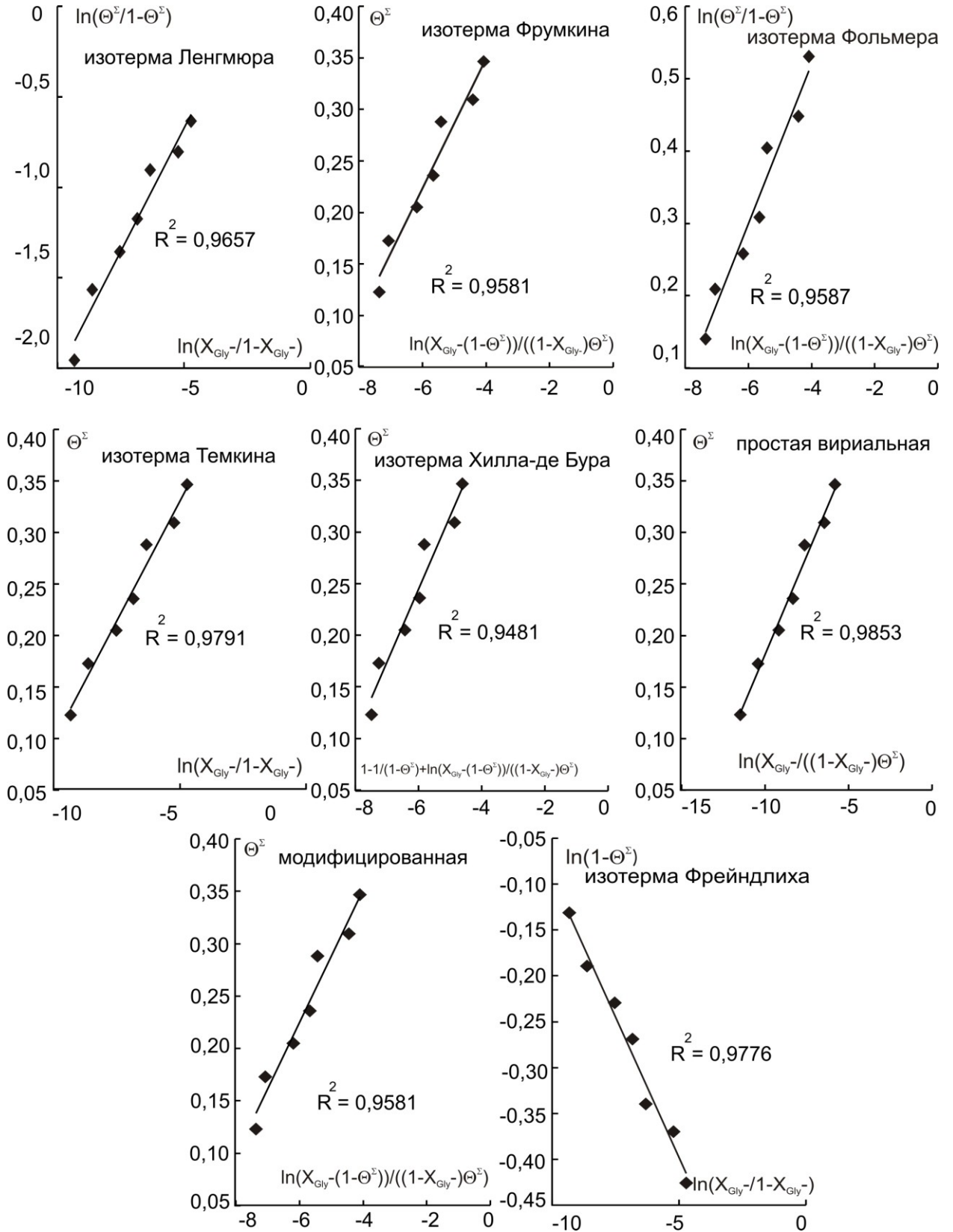


Рис. 5.15 Концентрационные изотермы суммарной адсорбции исходных веществ, продуктов и интермедиатов реакций анодного окисления в системе Au|OH⁻, Gly⁻, H₂O при $E_{\text{ads}}=0,40\text{В}$, представленные в критериальных координатах соответствующих адсорбционных моделей.

Оказалось, что теперь уже только четыре изотермы (логарифмическая, модифицированная квазилогарифмическая, степенная и простая вириальная) могут быть отобраны для описания процесса адсорбции (рис. 5.16), т.к. во всех случаях значения параметра линейризации R^2 достаточно высоки.

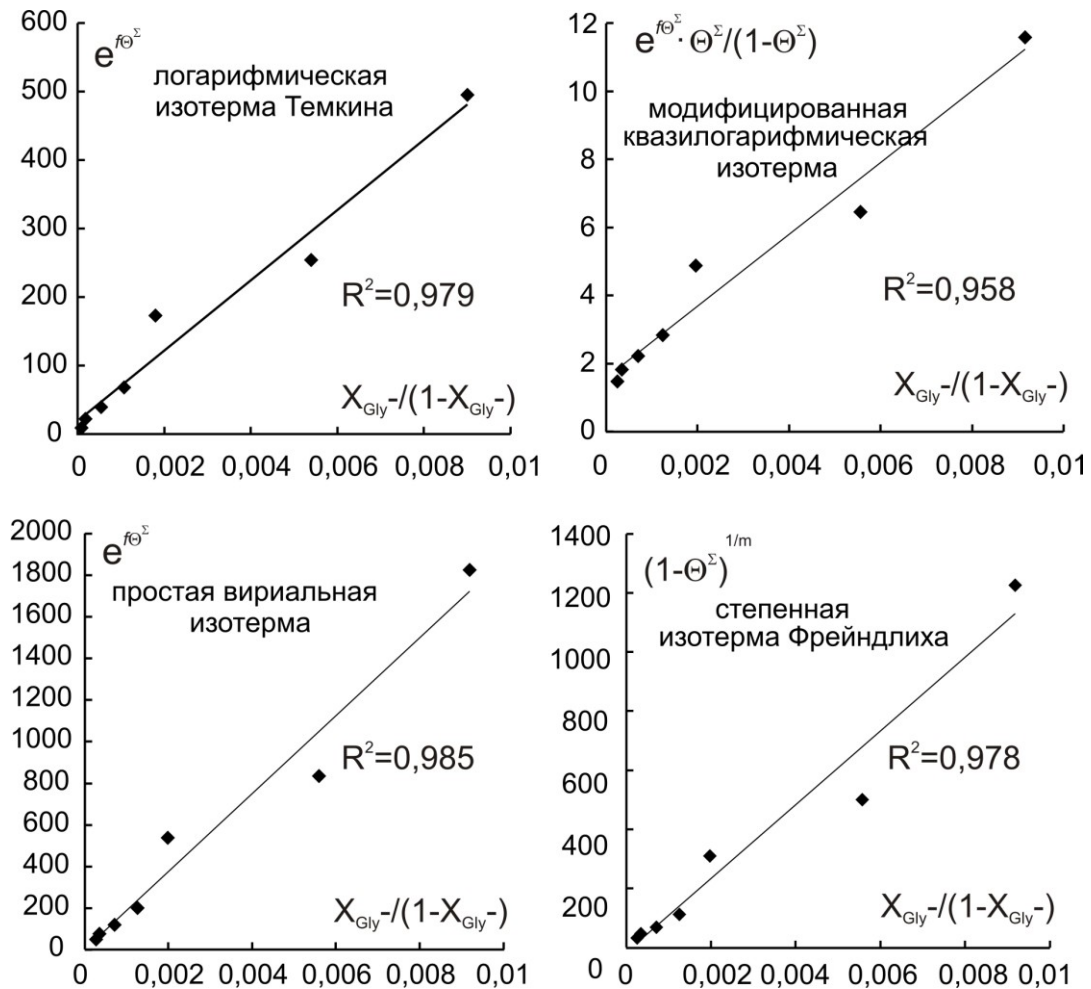


Рис. 5.16 Концентрационные изотермы адсорбции, полученные на золотом электроде, в т.н. «прямых» координатах. $E_{ads}=0,40В$.

Принципиально, что в соответствующих координатах, учитывающих эффекты диссоциации и димеризации адсорбата, ни одна из указанных изотерм не линейризуется. Поскольку адсорбция Gly^- , предположительно, является именно диссоциативной, полученный результат означает, что степень заполнения поверхности золота продуктами Red, Ox- реакции, скорее всего, заметно выше, чем исходным веществом. Лишь в этом случае значение Θ^Σ будет практически нечувствительным к учету фактора диссоциации, тем более что адсорбция иных частиц (CN^- , OH^- , $\dot{O}H$, $HCOO^-$ и пр.) явно недиссоциативна.

Все отобранные по итогам графического анализа феноменологические изотермы описывают суммарную адсорбцию частиц различного типа, возникающих при совместном анодном окислении Gly^- и OH^- на энергетически неоднородной поверхности золота при потенциале, отвечающем максимуму $\Theta^{[\text{Gly}]}, E$ -зависимости. В то же время, логарифмическая изотерма Темкина и простая вириальная изотерма характеризуются более высоким коэффициентом корреляции R^2 , чем модифицированная квазилогарифмическая и изотерма Фрейндлиха. Следует также иметь в виду, что интерпретация физических особенностей адсорбционного процесса в рамках модели простой вириальной изотермы вообще невозможна. Немаловажно и то, что для описания процесса адсорбции поверхностно-активных веществ на твердых электродах обычно используется именно логарифмическая изотерма Темкина [3, 6, 7, 12]. Учитывая все это, дальнейшие расчеты проводили в предположении, что при $E=0,40\text{В}$ равновесная адсорбция компонентов щелочного глицинсодержащего раствора на Au-электроде подчиняется логарифмической изотерме Темкина.

По наклону данной изотермы, представленной в полулогарифмических координатах (см. рис. 5.15), получено среднее значение фактора энергетической неоднородности поверхности золота, равное $f=21,5\pm 1,1$. Из наклона этой же изотермы, но уже в прямых координатах (рис. 5.16), рассчитана величина стандартной константы равновесия $\ln K_{\text{ads}}(0)=11,2\pm 2,1$ при $T=298\text{К}$ и $\Theta^{\Sigma}\rightarrow 0$. Соответственно среднее, для нескольких адсорбатов, значение стандартного изменения свободной энергии Гиббса $\Delta G_{\text{ads}}^0(0)$ процесса обменной адсорбции при этих условиях составляет $-29,91\pm 0,30\text{кДж/моль}$. Полученные результаты говорят о достаточно заметном хемосорбционном взаимодействии между поверхностью золотого поликристаллического электрода и щелочного глицинсодержащего раствора, а также интермедиатами и продуктами их анодного превращения.

Для подтверждения корректности выбора феноменологической модели адсорбции проведен детальный графический анализ кинетических изотерм. Анализ проводили в предположении, что квазиравновесное заполнение золота совокупностью адсорбатов подчиняется изотермам Темкина (логарифмической или модифицированной квазилогарифмической), Фрейндлиха или простой вириальной.

Более подходящим оказалось использование дифференциальных форм кинетических изотерм, логарифмирование которых приводит к удобным для последующего графического анализа выражениям в характеристичных для каждой адсорбционной модели координатах (см. табл. 1.3). Это позволяет не только найти формальную константу скорости $\overset{1}{k}$ кинетически необратимого процесса адсорбции, но и оценить значения параметров m , a или f . Резонно полагать, что при корректном выборе модели адсорбции их величины, полученные из анализа квазиравновесных и кинетических изотерм, должны быть близки. Коэффициент α , характеризующий симметрию потенциального барьера адсорбции, в расчетах принимали равным 0,5.

Дифференциальные кинетические изотермы, обработанные в соответствующих критериальных координатах, приведены на рис. 5.17. Вне зависимости от выбора модели адсорбции, все полученные зависимости оказались линейны, что и неудивительно, учитывая линеаризацию интегральных квазиравновесных изотерм адсорбции в рамках тех же исходных моделей.

Значения параметров m , a и f сопоставлены с аналогичными величинами, найденными из анализа квазиравновесных изотерм адсорбции (табл. 5.3). Только в предположении, что адсорбция Gly^- , OH^- , интермедиатов и продуктов окисления описывается логарифмической изотермой Темкина, параметры, найденные из анализа кинетических и квазиравновесных изотерм, в пределах ошибки опыта, оказались близки.

Таким образом, приходим к заключению, что адсорбция исходных веществ, продуктов и интермедиатов анодных реакций в системах $\text{Au}|\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Au}|\text{Gly}^-, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$ может быть описана логарифмической изотермой Темкина. Однако значения фактора энергетической неоднородности поверхности золота f , свидетельствующие о существенном различии в энергии связи между частицами адсорбатов и атомами золота на разных участках поверхности, различается почти в два раза: $11,12 \pm 0,20$ – в фоновом растворе и $21,15 \pm 1,10$ – в глицинсодержащем.

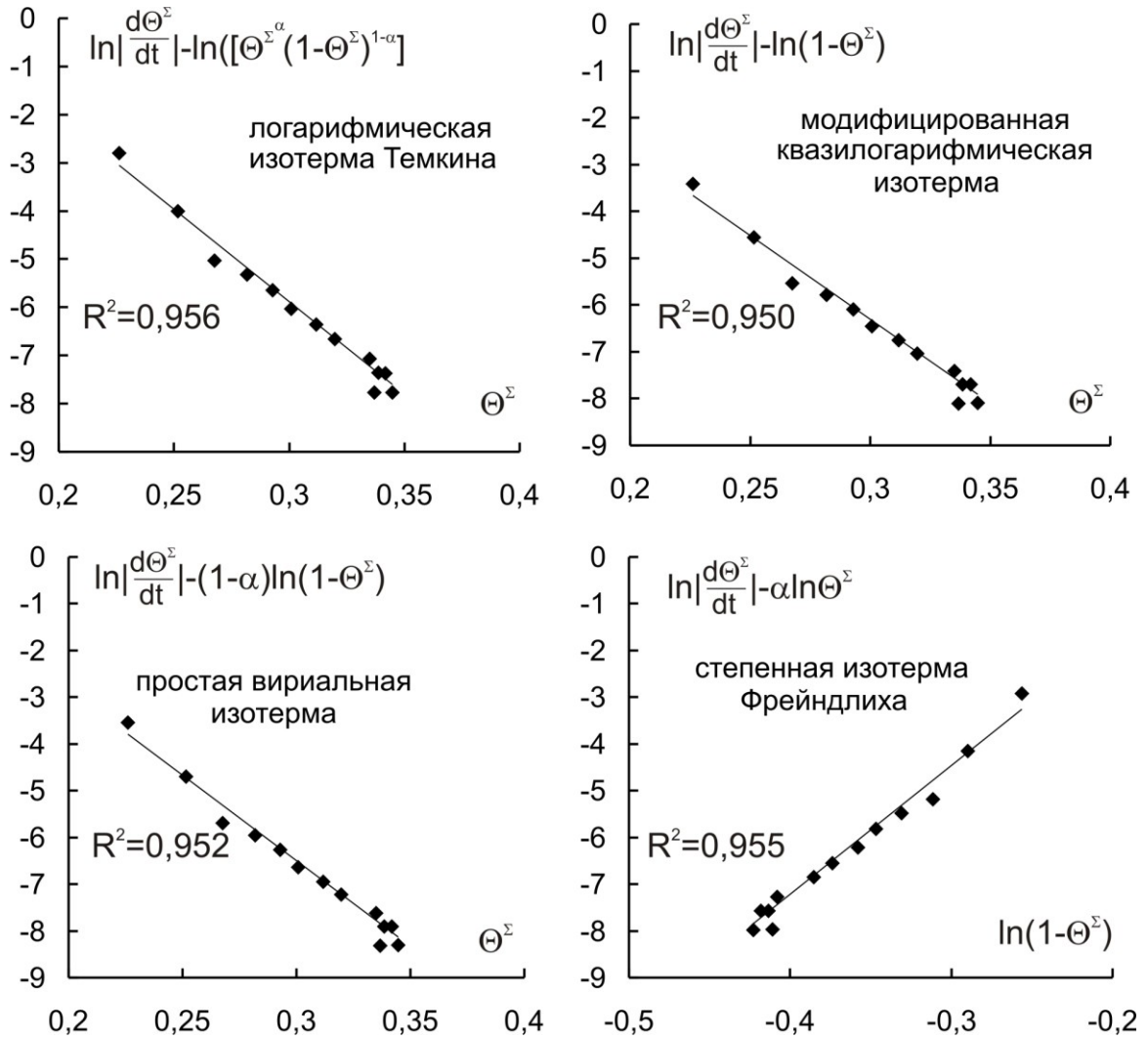


Рис. 5.17 Дифференциальные кинетические изотермы адсорбции исходных веществ, продуктов и интермедиатов реакции анодного окисления, протекающей в системе Au|OH⁻, Gly⁻, H₂O; E_{ads}=0,40В.

Таблица 5.3

Параметры адсорбции компонентов щелочного глицин содержащего раствора на поликристаллическом золотом электроде, полученные из анализа кинетических и квазиравновесных изотерм

Модель	Квазиравновесная изотерма		Кинетическая изотерма	
	ΔG_{ads}^0	Параметр	$k \cdot 10^5, c^{-1}$	Параметр
Логарифмическая изотерма Темкина	-29,91	$f=21,5 \pm 1,1$	2,6	$f=38 \pm 4$
Модиф. квазилог. изотерма	-23,62	$f=16 \pm 2$	0,8	$f=71,70 \pm 7,2$
Степенная изотерма Фрейндлиха	-28,45	$m=-0,06 \pm 0,01$	0,4	$m=0,02 \pm 0,001$
Простая вириальная изотерма	-36,22	$a=-0,08 \pm 0,01$	0,8	$a=-35,5 \pm 3,5$

Глава 6. Графо-кинетический анализ

6.1. Основы метода

Когда на поверхности электрода протекает несколько многостадийных процессов, они могут быть взаимосвязаны через промежуточные частицы (интермедиаты), т.е. оказывать взаимовлияние друг на друга. То же касается возможности взаимовлияния отдельных стадий одной и той же реакции. В обоих случаях проводить кинетическое описание электродной брутто-реакции, используя принцип независимого протекания парциальных процессов (или их отдельных стадий) некорректно [271]. В этом случае следует использовать представления теории сопряженных реакций.

Выражение для скорости сложного многостадийного сопряженного процесса может быть получено методом теории графов, который достаточно часто используется для анализа ферментативных реакций в биохимии [272-275]. В общем случае теория графов позволяет выявить связь между «структурой» и кинетическим поведением сложной системы путем графического анализа. При этом под «структурой» понимается взаимодействие и отношение между элементами данной системы, а поведение описывает, анализируя ее отклик на внешнее возмущение.

В случае электрохимических реакций структурными элементами являются адсорбированные на металлической поверхности вещества и (или) совокупность веществ, взаимодействующих в реакциях, а связь между их концентрациями можно количественно охарактеризовать каким-либо законом превращения, например, законом действующих масс. Тогда граф – это совокупность реагирующих веществ и последовательность реакций, представленная графически. На графе можно задать систему кинетических уравнений и анализировать их, связывая определенное поведение системы со структурой соответствующего графа. В предположении, что в каждой элементарной стадии участвует одна промежуточная частица, кинетические выражения будут линейными, что отвечает модели реакций первого порядка.

Одним из первых теорией графов для анализа сложных гетерогенных химических реакций воспользовался М.И. Темкин [276], предложив изображать последовательность реакций в виде циклических графов, в которых все промежуточные вещества соединены замкнутыми циклами, соответствующими стадиям их взаимопревращения. При этом минимальные циклы (края граней простого графа) представляют базис независимых маршрутов. Электродные реакции, в общем случае, могут быть сопряжены вследствие конкуренции за активные поверхностные центры, из-за наличия общих промежуточных стадий, или через электрон. Наличие общих стадий взаимодействующих циклов определяет потенциальную возможность переноса свободной энергии между парциальными электродными процессами, вследствие чего некоторые реакции могут протекать при потенциалах более отрицательных, чем соответствующие им равновесные электродные потенциалы. Подобные эффекты, наблюдаемые, к примеру, при поляризации металла в катодной области потенциалов [277-279], в принципе не могут быть объяснены в рамках представлений классической феноменологической кинетики.

Согласно полученным экспериментальным результатам (см. Гл. 4 и 5), парциальные гетерогенные процессы, протекающие в системах $\text{Au}|\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Au}|\text{Gly}^-, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$, предположительно, являются сопряженными не только из-за конкуренции OH^- и Gly^- , а также интермедиатов и образующихся продуктов электроокисления за активные поверхностные центры, но и вследствие взаимовлияния самих анодных реакций окисления OH^- и Gly^- посредством общих промежуточных стадий.

Примем, в качестве допущения, что на металлической поверхности существуют активные центры только одного типа, на которых протекают процессы адсорбции и электроокисления частиц. Общее число активных центров в расчете на единицу площади поверхности постоянно, в дальнейшем будем обозначать его N . Число активных центров, находящихся в энергетическом i -ом состоянии, обозначим N_i , тогда доля таких центров на поверхности равна $\Theta_i = N_i/N$. Будем считать, что число активных центров на единице поверхности электрода мало по сравнению с общим числом атомов металла, поэтому активные центры достаточно уда-

лены друг от друга и изменение их состояния происходит независимым образом. Последнее эквивалентно предположению об отсутствии взаимодействия между частицами адсорбата, т.е. предполагается, для простоты, выполнимость модели Ленгмюра. Будем рассматривать только стационарные процессы, протекающие на активных центрах, т.е. $d\Theta_i/dt=0$, а также считать все элементарные превращения реакциями первого порядка по Θ_i . Тогда скорость перехода системы из i -ого в j -ое состояние определяется соотношением:

$$v_{ij} = N(\Theta_i k_{ij} - \Theta_j k_{ji}), \quad (6.1)$$

где k_{ij} и k_{ji} – константы скорости прямой и обратной реакции перехода из одного состояния в другое.

Переход активного центра из состояния i в j (или наоборот) может быть связан как с адсорбцией/десорбцией электроактивных частиц (в нашем случае OH^- , Gly^- , интермедиаты и продукты их электропревращения), так и с электроокислением частиц адсорбата в ходе соответствующей реакции. Значения k_{ij} и k_{ji} могут зависеть от концентрации соответствующей частицы и от потенциала в соответствии с общими уравнениями электрохимической кинетики [280]. Согласно принятым допущениям, изменение Θ_i во времени будет равно:

$$\frac{d\Theta_i}{dt} = (\sum_j k_{ji} \Theta_j) - (\sum_i k_{ij} \Theta_i). \quad (6.2)$$

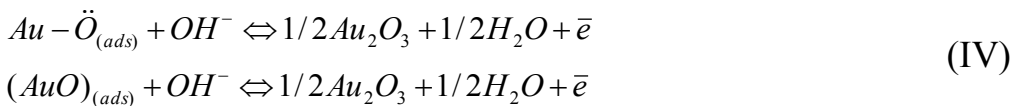
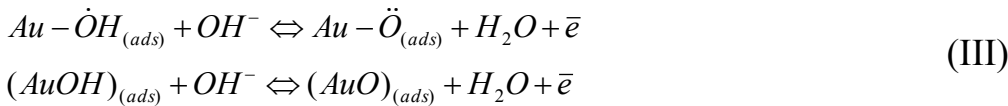
Условие стационарности превращает это уравнение в алгебраическое. Из его решения получают зависимость концентрации промежуточных частиц (фактически Θ_i и Θ_j) от констант скоростей элементарных стадий, а используя (6.1) – и выражения для скоростей стационарных парциальных процессов на электроде. Подобный метод использовался в [277-279, 281] для описания т.н. «аномального» растворения металла при катодной поляризации и биохимических процессов.

6.2. Система $\text{Au}|\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$

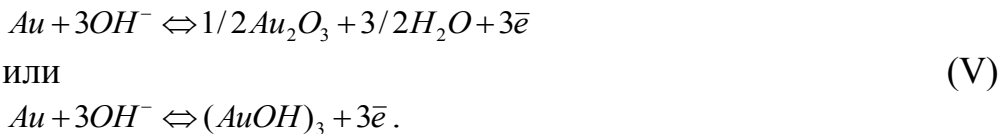
Оценим работоспособность графоаналитического метода применительно к адсорбционным и анодным процессам, протекающим на поликристаллическом Au-электроде в щелочной среде. Возможные процессы в различных областях потенциалов представлены нами ранее в табл. 4.2 Резонно предположить, что взаи-

мовление возможных анодных реакций реализуется за счет конкуренции адсорбированных электроактивных частиц: OH^- , $\dot{\text{O}}\text{H}$, $\ddot{\text{O}}$, а также AuOH , AuO , Au_2O_3 или $\text{Au}(\text{OH})_3$ – за активные центры на поверхности золотого электрода.

Представим механизм возможных анодных процессов в системе $\text{Au}|\text{OH}^-$, H_2O схемой, в которой все элементарные стадии рассматриваются как кинетически обратимые:



Брутто-реакция при этом будет иметь вид:



Как и ранее, использовали различную форму записи для адсорбированных частиц и 2D-оксидов. К примеру, формулы $\text{Au} - \text{OH}_{(ads)}^-$ и $(\text{AuOH})_{(ads)}$ не эквивалентны, они различаются по степени окисления золота.

Примем за исходное состояние поверхности – состояние чистого металла. Стадия (I) – адсорбционная, стадии (II)-(IV) – электрохимические. Причем окислению на стадии (II) и (III) могут подвергаться как сами частицы фонового электролита, так и собственно металлическое золото с образованием адсорбционных оксидов (гидроксидов) Au(I) и Au(II). Возможность частичного переноса заряда при адсорбции OH^- в данном случае не учитывалась. Также принимали, что ионы OH^- , участвующие в процессах (III) и (IV), поставляются непосредственно из объема раствора. На стадии (IV) и (V) продуктом реакции может быть как фазовый оксид, так и гидроксид Au(III), что отражено в записи брутто-реакции (V).

Считали, что концентрация фонового электролита достаточно велика, а значит, в ходе протекающих на межфазной границе процессов строение ДЭС не меняется, соответственно падением потенциала в его диффузной части можно пренебречь.

С учетом сделанных допущений, константы скоростей для электрохимических стадий имеют вид:

$$\begin{aligned} k_{ij} &= k_{ij}^0 \exp\left(\frac{\beta FE}{RT}\right) \\ k_{ji} &= k_{ji}^0 \exp\left(-\frac{\alpha FE}{RT}\right) \end{aligned} \quad (6.3)$$

для анодного и катодного процессов, соответственно. Коэффициенты переноса заряда α и β далее приняты равными 0,5, а скорость процесса адсорбции полагалась пропорциональной объемной концентрации вещества (модель адсорбции Генри): $k_{ij} = k_{ij}^0 c_i^0$ и $k_{ji} = k_{ji}^0 c_j^0$. Кроме того, в дальнейших расчетах будут использоваться выражения для констант равновесия в виде: $K_{ij} = k_{ij} / k_{ji}$, которые, учитывая уравнения (6.3), имеют вид:

$$K_{ij} = K_{ij}^0 \exp\left(\frac{FE}{RT}\right). \quad (6.4)$$

Рассматриваемую в схеме (I)-(IV) последовательность стадий можно представить графически в виде кинетической диаграммы (рис. 6.1).

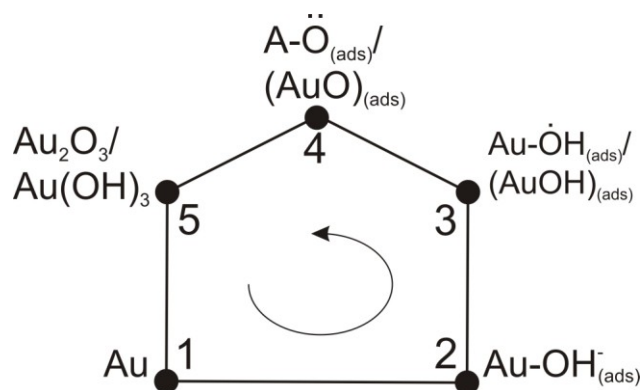


Рис. 6.1. Графо-кинетическая диаграмма адсорбционных и электрохимических процессов, протекающих на Au-электродной поверхности в щелочной среде в области потенциалов, предшествующих анодному выделению молекулярного кислорода.

За состояние (1) принято состояние поверхности чистого золота. Состоянию (2) будет отвечать $Au - OH^-_{(ads)}$, а путь (1)-(2) – реакции (I) из вышеприведенной схемы.

Состояние (3) – это $Au - \dot{O}H_{(ads)}$ или $(AuOH)_{(ads)}$; (4) - $Au - \ddot{O}_{(ads)}$ или $(AuO)_{(ads)}$, состоянию (5) отвечает образование Au_2O_3 или $Au(OH)_3$. Обход цикла против часовой стрелки считаем положительным; стационарные степени заполнения поверхности соответствующими частицами равняются $\Theta_1, \Theta_2, \Theta_3, \Theta_4$ и Θ_5 .

Полагали, что активные поверхностные центры освобождаются в ходе удаления оксида или гидроксида Au(III). В противном случае, после образования Au_2O_3 или $Au(OH)_3$, золото должно переходить в пассивное состояние. Однако, учитывая достаточно положительный потенциал образования фазовых соединений Au(III) (рис. 4.18), отсутствие на экспериментальной ВАГ области пассивации объясняется началом процесса выделения кислорода. И, наконец, считали, что в различных областях потенциалов скорость анодного брутто-процесса (V) определяется скоростью какой-то одной из стадий ((I)-(IV)), т.е. ситуацию со смешанной кинетикой не рассматривали.

Из решения системы уравнений (6.2) найдена результирующая скорость анодного процесса в стадии (5)-(1), замыкающей цикл и отражающей брутто-процесс (V) в общей схеме реакции:

$$i_{51} = 3Fv_{51} = k_{51}\Theta_5 - k_{15}\Theta_1.$$

Общие выражения для $k_{51}\Theta_5$ и $k_{15}\Theta_1$, при этом, имеют вид:

$$\begin{aligned} k_{51}\Theta_5 &= \frac{k_{12}k_{23}k_{34}k_{45}k_{51}}{\Theta} \\ k_{15}\Theta_1 &= \frac{k_{54}k_{43}k_{32}k_{21}k_{15}}{\Theta} \end{aligned} \quad (6.5)$$

Наличие множителя $\Theta^{-1} = (\Theta_1 + \Theta_2 + \Theta_3 + \Theta_4 + \Theta_5)^{-1}$ связано с конкуренцией различных участников анодного процесса за активные центры на поверхности золота.

Пусть в области потенциалов первого анодного максимума на экспериментальной ВАГ (рис. 4.1) скорость процесса определяется реакцией (I), а значит, $k_{12}; k_{21} \ll k_{ij}; k_{ji}$; остальные стадии процесса квазиравновесны. Общее выражение для скорости анодного процесса при этом принимает вид:

$$i_{51} = 3F \left(\frac{k_{12}K_{23}K_{34}K_{45}K_{51} - k_{21}}{1 + K_{23} + K_{23}K_{34} + K_{23}K_{34}K_{45} + K_{23}K_{34}K_{45}K_{51}} \right) \quad (6.6)$$

С ростом анодного потенциала общую скорость анодной реакции (V) будет определять уже скорость следующего процесса (II), тогда $k_{23}; k_{32} \ll k_{ij}; k_{ji}$ и уравнение для скорости имеет вид:

$$i_{51} = 3F \left(\frac{k_{23} - k_{32} K_{54} K_{43} K_{21} K_{15}}{1 + K_{21} + K_{21} K_{15} + K_{21} K_{15} K_{54} + K_{21} K_{15} K_{54} K_{43}} \right) \quad (6.7)$$

Увеличение анодного потенциала до значений области максимума АЗ на ВАГ (рис. 4.1) приведет к изменению природы лимитирующей стадии. В этой области потенциалов скорость процесса определяется скоростью реакции (III) и $k_{34}; k_{43}$ значительно меньше остальных констант скоростей. В этом случае:

$$i_{51} = 3F \left(\frac{k_{34} K_{23} - k_{43} K_{15} K_{21} K_{54}}{1 + K_{21} + K_{23} + K_{21} K_{15} K_{54} + K_{21} K_{15}} \right) \quad (6.8)$$

Наконец, когда в анодном процессе наиболее медленной стадией становится образование фазовых продуктов по уравнению (IV), общая скорость:

$$i_{51} = 3F \left(\frac{k_{45} K_{23} K_{34} - k_{54} K_{21} K_{15}}{1 + K_{21} + K_{23} + K_{23} K_{34} + K_{21} K_{15}} \right) \quad (6.9)$$

Понятно, что в каждое из полученных уравнений (6.6)-(6.9) входят комплексы констант, значения которых должны быть известны, либо их находят т.н. «перебором» величин. Естественно, что для процессов с участием таких соединений золота, как AuOH, AuO и Au₂O₃ (Au(OH)₃) соответствующие значения $K_{ij(ji)}^0$ и $k_{ij(ji)}^0$ могут быть рассчитаны из термодинамических данных или найдены в справочной литературе типа [282]. Однако для реакций (II)-(IV), в предположении, что в них участвуют частицы радикального типа, значения соответствующих констант a priori неизвестны. Поэтому при расчете вольтамперограммы с использованием уравнений (6.6)-(6.9) значения комплексов констант определяли, в соответствии с физическим смыслом, методом «перебора». За отправную точку принимали величины, полученные из справочной литературы [282]. Таким образом, в различных областях потенциалов были получены кривые, характеризующиеся максимумами (рис. 6.2). Варьируя значение потенциала от -0,50 до +1,20В, получили расчетные

кривые вольтамперограмму (рис. 6.2). Значения комплексов констант, использованных при этом, представлены в табл. 6.1.

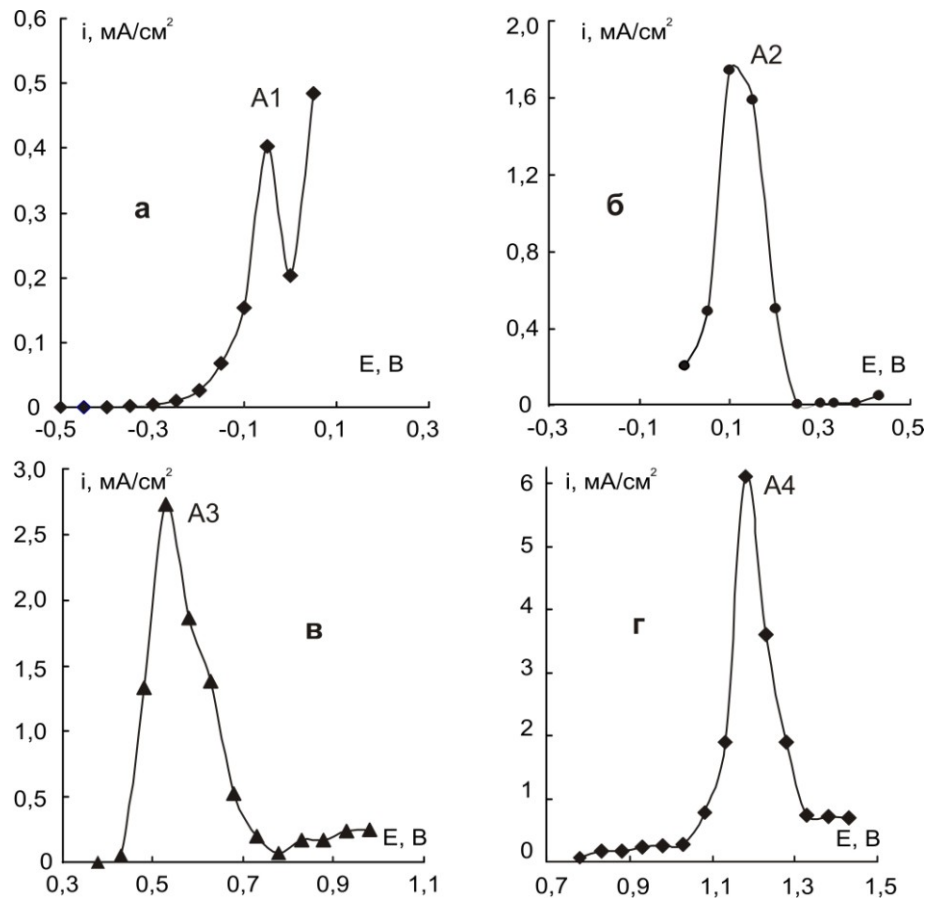


Рис. 6.2. Расчетные вольтамперограммы, полученная в системе Au|OH⁻, H₂O в различных областях потенциала.

Таблица 6.1

Значения комплексов констант, использованных в расчетах ВАГ в системе Au|OH⁻, H₂O

k_{23}^0	K_{23}^0	k_{34}^0	$k_{45}^0 K_{23}^0 K_{34}^0$	$k_{23}^0 K_{21}^0 K_{15}^0 K_{54}^0$	$k_{12}^0 K_{34}^0 K_{45}^0 K_{51}^0$	
$1 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-25}$	$6,5 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-50}$	$1 \cdot 10^{-59}$	$3,5 \cdot 10^{-12}$	
K_{34}^0		$K_{23}^0 K_{34}^0 K_{45}^0 K_{51}^0$		$K_{45}^0 K_{34}^0$	$K_{21}^0 K_{15}^0$	$K_{21}^0 K_{15}^0 K_{54}^0$
$1,5 \cdot 10^{-22}$		$1,5 \cdot 10^{-30}$		$1,5 \cdot 10^{-55}$	$2 \cdot 10^{-76}$	$2 \cdot 10^{-50}$

Расчет показал, что использованные значения комплексов констант в различных областях потенциалов позволяют зафиксировать 4 анодных максимума: A1, A2, A3 и A4 при тех же потенциалах, что и методом эксперимента (рис. 6.3). Важно, что максимум A1 появляется только в предположении о частичном переносе заряда на стадии (I) (врезка к рис. 6.3а). В противном случае, на расчетной

ВАГ в соответствующей области потенциалов возникает «площадка», на которой ток вообще не зависит от потенциала (врезка к рис. 6.3б).

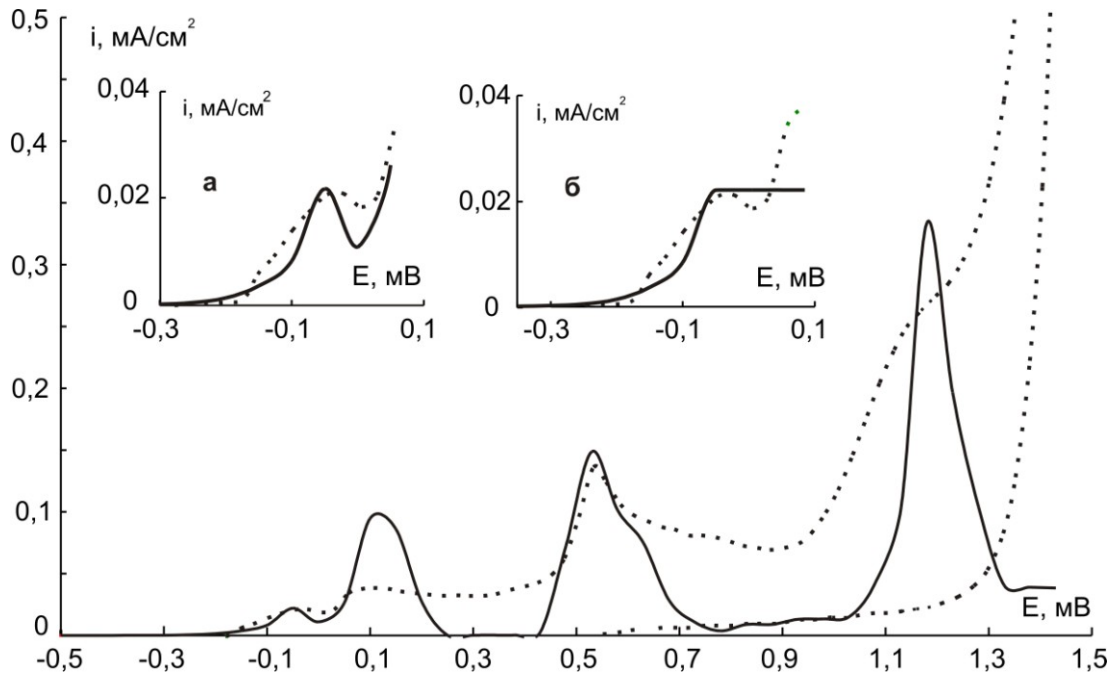


Рис. 6.3. Суммарная расчетная вольтамперограмма, полученная в системе $\text{Au}|\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$ в сравнении с экспериментальной. Врезка: Область максимума А1 с учетом частичного переноса заряда в ходе адсорбции гидроксид-иона (а), без учета частичного переноса заряда (б).

Амплитуды максимумов тока последовательно растут от А1 к А4. Этого и следовало ожидать, поскольку с ростом E скорость соответствующей реакции должна увеличиваться, если поверхность металла при этом не переходит в пассивное состояние. Наличие четырех максимумов тока, положение которых практически совпадает с таковым на экспериментально-полученной ВАГ (рис. 6.3), говорит о том, что по мере роста анодного потенциала в общем процессе действительно последовательно меняется природа лимитирующей стадии. Из значений, полученных методом «перебором» значений комплексов констант, можно оценить величины самих констант равновесий и констант скоростей отдельных реакций, соответствующие данные представлены в табл. 6.2.

Таким образом, метод кинетических диаграмм с успехом может быть использован для анализа анодных процессов в системе $\text{Au}|\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$ при ограниченном числе активных центров на поверхности золота. Получены уравнения, описывающие влияние генерации интермедиатов в анодном процессе на скорость брутто-реакции анодного окисления золота.

Значения констант скоростей и равновесий парциальных реакций, протекающих в системе Au|OH⁻,H₂O

K_{12}^0	K_{23}^0	K_{34}^0	K_{45}^0	K_{15}^0
$1,5 \cdot 10^6$	$4 \cdot 10^{-25}$	$1,5 \cdot 10^{-22}$	$1 \cdot 10^{-33}$	$4 \cdot 10^{-51}$

k_{12}^0, c^{-1}	k_{23}^0, c^{-1}	k_{34}^0, c^{-1}	k_{45}^0, c^{-1}
$2,5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$6,5 \cdot 10^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
k_{21}^0, c^{-1}	k_{32}^0, c^{-1}	k_{43}^0, c^{-1}	k_{54}^0, c^{-1}

Рассчитанная с использованием комплексов констант ВАГ имеет четыре анодных максимума, положение которых практически совпадает с имеющимся на $i, E(t)$ -зависимости, полученной экспериментально.

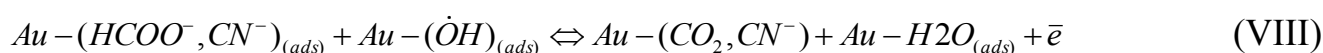
Значения констант равновесия и констант скоростей, представленные в табл. 6.2, несколько отличаются от величин, приводимых в справочной литературе, за исключением констант равновесия брутто-процесса ионизации металла. Это, на наш взгляд, еще раз подтверждает высказанное ранее предположение об участии в анодном процессе не только металлического золота, образующего соединения AuOH, AuO и Au₂O₃ (Au(OH)₃), но и гидроксид-ионов, адсорбирующихся на поверхности металла в форме моно- и бирадикалов.

6.3. Система Au|Gly⁻,OH⁻,H₂O

Анодные процессы, протекающие на Au-электроде в системе Au|Gly⁻,OH⁻,H₂O, включают в себя как реакции (I)-(IV) с участием гидроксид-ионов, интермедиатов и золота, так и анионов глицина и продуктов его электроокисления (см. Гл.5). Поскольку OH⁻ принимают участие и в анодных реакциях с аминокислотой, то соответствующие процессы взаимосвязаны, а потому невозможно найти парциальную i, E -зависимость, отвечающую электроокислению глицина, формальным вычитанием вольтамперограмм, полученных в системах Au|Gly⁻,OH⁻,H₂O и Au|OH⁻,H₂O. Для этого воспользуемся графо-кинетическим методом анализа сложных многостадийных сопряженных реакций [272], основные

положения которого, применительно к анализу электрохимических реакций, изложены в п. 6.1.

Считаем, что парциальные анодные реакции (I)-(IV) с участием OH^- и Au сохраняются и в растворе с добавкой Gly^- , но возможно изменение их скорости вследствие конкуренции реагирующих частиц за адсорбционные центры, а также перераспределения свободной энергии между сопряженными процессами. Реакции электроокисления с участием Gly^- представим следующим образом:



При этом альтернативный канал реакции через образование COO^- не рассматривали. Процессы (VI) и (IX) – адсорбция глицина на поверхности, частично занятой адсорбированными OH^- анионами, и десорбция продуктов электроокисления с освобождением адсорбционных центров соответственно. Стадия (VII) – окисление глицина, где участвуют как адсорбированные частицы OH^- , так и анионы OH^- из приэлектродного пространства. С увеличением анодного потенциала становится возможной и реакция (VIII) – электроокисление формиат-иона, образующегося в предыдущем процессе. Естественно, аналогичные процессы могут происходить и с участием другой радикальной частицы $\text{Au} - \dot{\text{O}}_{ads}$. Кроме того, вследствие образования CN^- растворению может подвергаться и золото с образованием прочных комплексных соединений [283], а также доокисляться сам цианид-ион с образованием OCN^- . Однако эти реакции, протекающие при повышенных анодных потенциалах, при построении графа не были учтены. Кроме того, ранее экспериментально установлено, что положение и амплитуда анодного максимума А4, отвечающие образованию фазового оксида или гидроксида золота, нечувствительны к наличию аниона глицина в растворе (см. Гл. 5). Поэтому для упрощения расчетов считали, что анодная область потенциалов ограничена областью максимума А3, а процесс (V) не реализуется.

Решение поставленной задачи начинается с представления процессов (I)-(IV) и (VI)-(IX) в графической форме. Соответствующая совокупность реакций может быть представлена как два графа, отдельно учитывающих стадии электроокисления анионов глицина и формиата. Однако в этом случае невозможно корректно учесть взаимовлияние реакций (VII) и (VIII), либо необходимо вводить малообоснованное допущение об их независимом протекании. Общий граф, учитывающий взаимосвязь стадий (I)-(IV) и (VI)-(IX), изображен на рис. 6.4.

Полученный граф состоит из трех взаимосвязанных циклов **а**, **б** и **в**, представляющих собой отдельно протекающие анодные процессы в растворе фона, растворе с добавкой глицина и цикл доокисления формиат-иона. Поскольку провести аналитическое описание процессов в рамках данного графа достаточно сложно, схема была несколько упрощена (рис. 6.5).

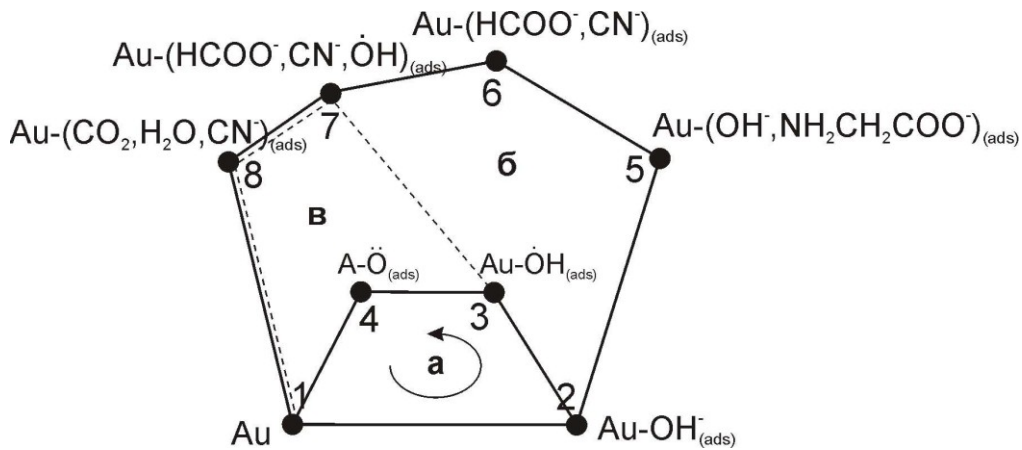


Рис. 6.4. Кинетический граф анодных процессов в системе $\text{Au}|\text{Gly}^-, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$

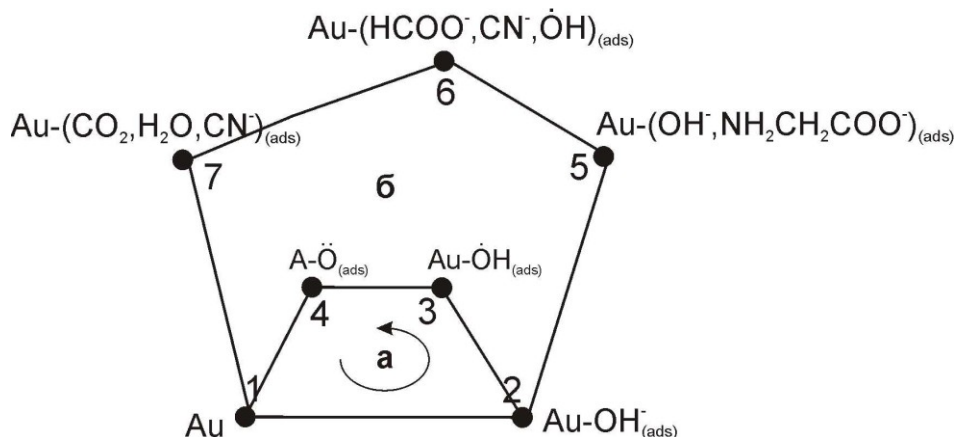
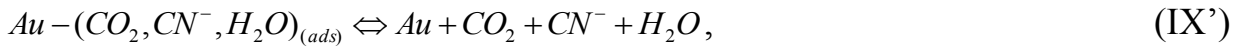
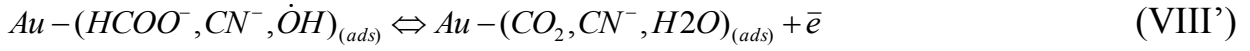
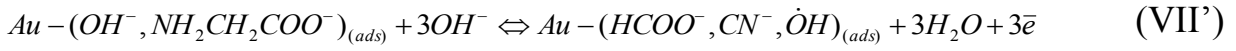
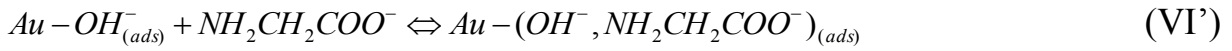


Рис. 6.5. Упрощенный кинетический граф процессов в системе $\text{Au}|\text{Gly}^-, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$

Полагали, что ввиду совместного протекания процессов окисления глицина и образования адсорбированного $\dot{O}H$ -радикала, последовательность реакций с участием Gly^- и продуктов его окисления можно представить как:



При этом исходные положения теории графов не нарушаются, ибо в каждой стадии участвует одна частица интермедиата. Процессы (VI') и (IX') по-прежнему представляют собой адсорбцию глицина и десорбцию анодных продуктов. Реакция (VII') в данном случае есть сумма двух процессов, а потому константы скорости, характеризующие такой процесс, представляют собой комбинацию констант реакций (III) и (VII) соответственно. Понятно, что раздельное определение каждой из них в этом случае невозможно.

Состояния (1)–(4) в схеме 6.5 аналогичны рассмотренным ранее в п. 6.1., тогда как (5)–(7) отвечают реакциям (VI')–(IX'). Положительным, как и ранее, будем считать обход контура графа против часовой стрелки, отрицательным – по часовой. Сумма циклов **а** и **б** отвечает совместному протеканию процессов электропревращения компонентов фона и аминокислоты, причем общей для них является стадия (1→2). Для простоты будем полагать, что в лимитирующей стадии обратные катодные процессы протекают с очень низкой скоростью, т.е. все такие процессы кинетически необратимы.

Если считать, что скорость анодного процесса с участием частиц фонового электролита определяется скоростью перехода (2→3), а для цикла **б** – скоростью электроокисления аниона глицина (5→6), то можно получить выражения для парциальных скоростей i_{41} и i_{71} , отвечающие реакциям с участием фона и глицина с учетом их взаимовлияния:

$$i_{41} = 2F \left(\frac{k_{23}K_{12}(k_{52} + k_{67}k_{71})}{k_{52}k_{67}k_{71}(1 + K_{21} + K_{14} + K_{71} + K_{14}K_{34} + K_{21}K_{52} + K_{67}K_{71})} \right) \quad (6.11)$$

$$i_{71} = 3F \left(\frac{k_{56}K_{12}K_{25}}{(1 + K_{21} + K_{14} + K_{71} + K_{14}K_{34} + K_{21}K_{52} + K_{67}K_{71})} \right) \quad (6.12)$$

В каждом из этих уравнений присутствуют константы, отвечающие обоим циклам, что отражает взаимовлияние соответствующих реакций. Как и ранее, константы скоростей электрохимических реакций зависят от концентрации реагентов и потенциала. Кроме того, как показано в п.6.1., стадия адсорбции OH^- должна сопровождаться частичным переносом заряда, а следовательно характеризующие ее константы также будут зависеть от потенциала. Для численного расчета необходимо знание комплексов соответствующих констант, значения которых определялись, как и в п. 6.1., перебором. При этом в качестве исходных значений K_{ij}^0 и k_{ij}^0 для фоновых процессов использованы величины констант, приведенные в табл. 6.1. Используемые в расчетах величины комплексов констант представлены в таблице 6.3.

Таблица 6.3.
Значения комплексов констант, используемых в расчетах парциальных процессов в системе $\text{Au}|\text{Gly}^-, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$.

$k_{23}K_{12}(k_{52}+k_{67}k_{71})$	$k_{52}k_{67}k_{71}$	$k_{56}K_{12}K_{25}$	$k_{67}K_{12}K_{25}K_{56}$	$k_{34}K_{12}K_{23}$	$k_{32}k_{41}$
$9 \cdot 10^{-14}$	$6 \cdot 10^{-10}$	$1,5 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^1$	$2 \cdot 10^{-19}$	$2 \cdot 10^6$
$k_{52}k_{65}k_{71}$	$(k_{41}+k_{32}k_{21})$	$K_{14}K_{43}$	$K_{21}K_{52}$	$K_{67}K_{71}$	
$1,5 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^7$	$1,5 \cdot 10^2$	$3 \cdot 10^{-12}$	$6 \cdot 10^{-10}$	

Расчет показал, что введение аминокислоты приводит к некоторому облагораживанию потенциала максимума А1 (рис. 6.6а), тогда как скорость электроокисления самого Gly^- в этой области потенциалов пренебрежимо мала. Соответствующая суммарная i, E -зависимость, полученная сложением двух парциальных кривых, мало отличается от экспериментальной для этой же области потенциалов (рис. 6.6 б).

С ростом анодного потенциала на парциальных i, E -зависимостях возникают максимумы тока, связанные с окислением адсорбированных OH^- до монорадикала $\text{Au} - \dot{\text{O}}\text{H}_{(ads)}$ или золота с образованием $(\text{AuOH})_{(ads)}$.

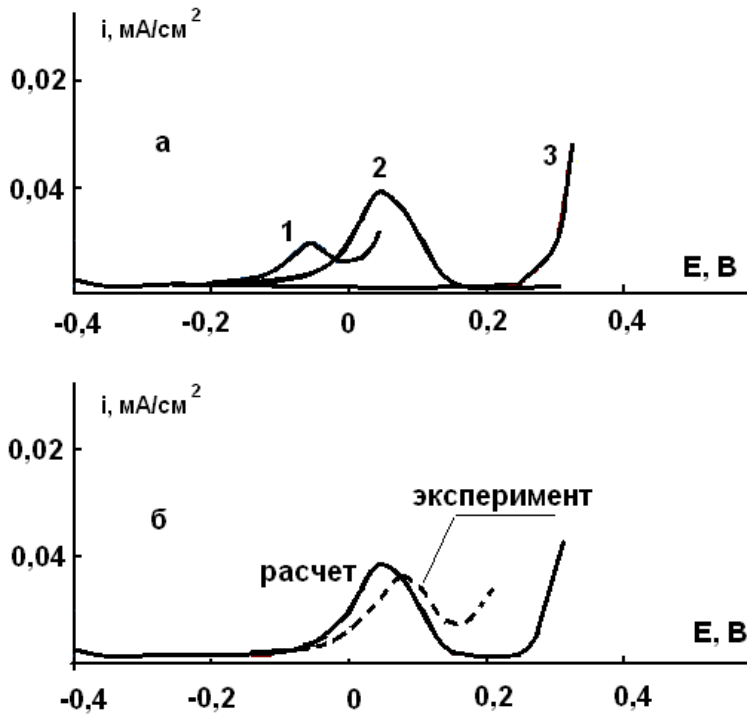


Рис. 6.6. Парциальные кривые:

(а) – окисления OH^- (1); окисления OH^- в присутствии Gly^- (2); окисления Gly^- (3) в области потенциалов пика А1.

(б) – суммарная расчетная и экспериментальная анодные кривые в системе $\text{Au}|\text{Gly}^-, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$.

В присутствии глицина данный процесс начинается при потенциалах гораздо более положительных, чем аналогичный в растворе фона (рис. 6.7а). Кроме того когда $E > 0,3\text{В}$, процесс электроокисления глицина протекает уже с заметной скоростью, которая достигает максимума при $E \sim 0,45\text{ В}$ (рис. 6.7а).

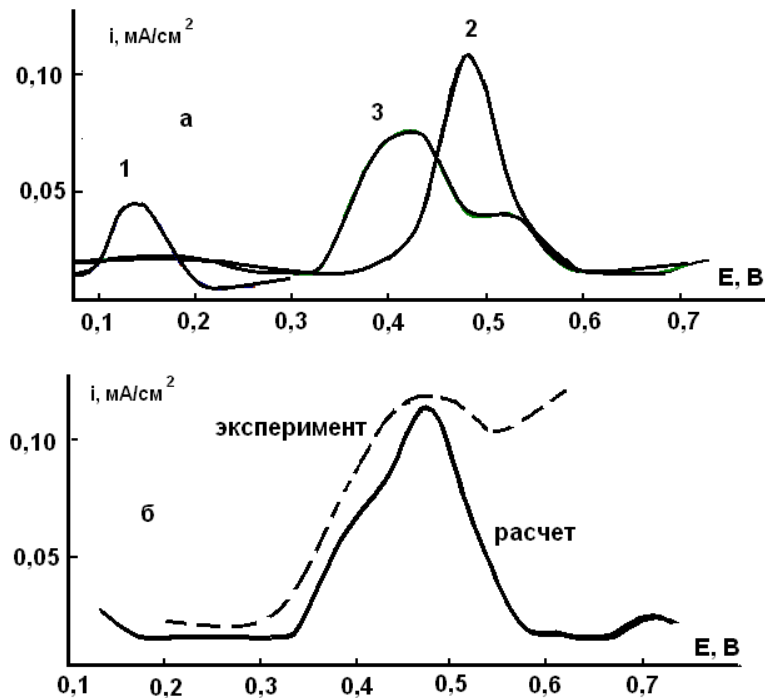


Рис. 6.7. Парциальные кривые: (а) – окисления OH^- (1); окисления OH^- в присутствии Gly^- (2); окисления Gly^- (3) в области потенциалов пика А2.

(б) – суммарная расчетная и экспериментальная анодные кривые в системе $\text{Au}|\text{Gly}^-, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$.

Заметим, что амплитуда максимума электроокисления глицина заметно меньше таковой для процесса окисления OH^- . Положение анодного максимума на суммарной вольтамперограмме при этом практически не отличается от экспериментально наблюдаемого (рис. 6.7б), а значит, вклад в общий ток анодного процесса в области потенциалов А2 вносит как реакция электроокисления компонентов фона или золота, так и глицина.

По мере дальнейшего увеличения анодного потенциала становятся возможными процессы образования бирадикалов $\text{Au} - \ddot{\text{O}}$ или $(\text{AuO})_{(\text{ads})}$, а также окисление образующихся в предыдущей реакции формиат-ионов –стадии (III) и (VIII'). Теперь выражения для парциальных скоростей анодных процессов имеют вид:

$$i_{41} = 2F \left(\frac{k_{34} K_{12} K_{23}}{k_{52} k_{65} k_{71} (1 + K_{21} + K_{41} + K_{71} + K_{21} K_{32} + K_{21} K_{52} + K_{21} K_{52} K_{65})} \right) \quad (6.13)$$

$$i_{71} = 3F \left(\frac{k_{67} K_{12} K_{25} K_{56} (k_{41} + k_{32} k_{21})}{k_{32} k_{41} (1 + K_{21} + K_{41} + K_{71} + K_{21} K_{32} + K_{21} K_{52} + K_{21} K_{52} K_{65})} \right) \quad (6.14)$$

И в этом случае на парциальных i, E -кривых возникают перекрывающиеся максимумы электроокисления (рис. 6.8а). Наличие анодной реакции с участием органического вещества вновь приводит к некоторому облагораживанию потенциала максимума, отвечающего электроокислению компонентов фона, амплитуда которого выше, чем в растворе, не содержащем глицин.

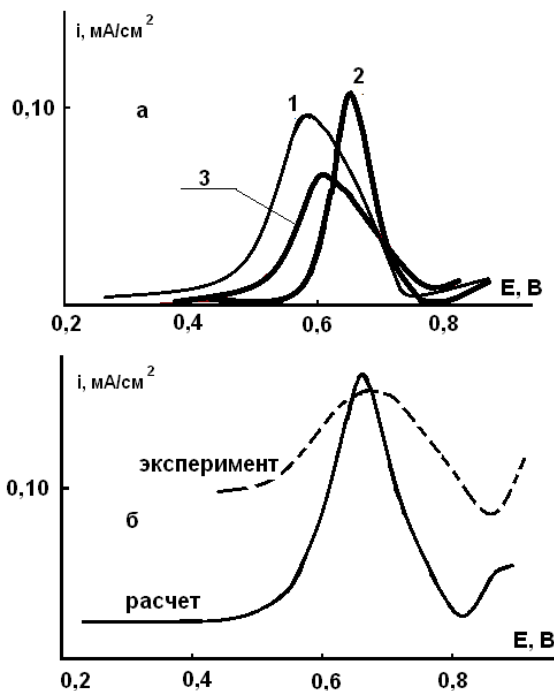


Рис. 6.8. Парциальные кривые:
 (а) – окисления OH^- (1); окисления OH^- в присутствии Gly^- (2); окисления Gly^- (3) в области потенциалов пика А3.
 (б) – суммарная расчетная и экспериментальная анодные кривые в системе $\text{Au}|\text{Gly}^-, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$.

Амплитуда максимума парциального процесса электроокисления формиата, как и в предыдущем случае, меньше, чем скорость анодного процесса с участием частиц фонового электролита, а положение максимума на рассчитанной суммарной вольтамперограмме хорошо согласуется с потенциалом А3 на экспериментальной поляризационной кривой (рис. 6.8б). Из сопоставления рис. 6.7 и 6.8 понятно, что области потенциалов А2 и А3 расчетных вольтамперограмм перекрываются, а потому в общую скорость вносят свой вклад по крайней мере три процесса: образование бирадикала $Au-\ddot{O}$ (или $(AuO)_{(ads)}$), окисление глицина, скорость которого в области потенциалов максимума А3 еще не равна нулю, и окисление формиат-ионов. Отметим, что скорости парциальных процессов электроокисления заметно снижаются при достижении потенциала $\sim 0,8V$, что подтверждает предположение о прекращении процессов электроокисления органических частиц в области потенциалов формирования фазового оксида или гидроксида на золоте. В отличие от процессов в растворе фона, в данном случае отдельные константы скоростей соответствующих парциальных реакций оценить не удастся.

Таким образом, метод кинетических диаграмм вполне может быть использован для анализа сопряженных анодных процессов в системе $Au|Gly^-, OH^-, H_2O$ при ограниченном числе активных центров на поверхности золота. Положение анодных максимумов на расчетной и экспериментально полученной вольтамперограммах, достаточно хорошо совпадают между собой, при этом анодный максимум А1 на вольтамперограмме в системе $Au|Gly^-, OH^-, H_2O$ связан с только процессом адсорбции OH^- , но не с окислением аниона глицина.

Природа максимумов А2 и А3 более сложная. Вклад в общую скорость анодного процесса вносят как реакции с участием интермедиатов фонового электролита, так и органических анионов (Gly^- и $HCOO^-$), однако скорости парциальных реакций окисления адсорбированных частиц OH^- и OH существенно выше. Поэтому, на наш взгляд, следует говорить не о собственной кинетике процессов электроокисления Gly^- , а о кинетике, определяемой особенностями реакций электроокисления гидроксид-ионов.

Выводы

1. Критериальные соотношения метода линейной вольтамперометрии ($i_a^m \sim v; E_a^m \sim \lg v$) справедливы для одностадийных Ох, Red-процессов, осложненных соадсорбцией реагентов по изотермам общего типа, т.е. инвариантны к выбору модели заместительной адсорбции. Степень обратимости стадии разряда/ионизации может быть установлена лишь по характеру воздействия v на потенциал, но не амплитуду максимума тока, а зависимость E_a^m от концентрации Ох- или Red-формы указывает на неленгмюровский характер их соадсорбции.
2. Согласно данным ЛВА- и *in situ* FTIR-анализа, по мере роста потенциала золота адсорбция анионов OH^- последовательно осложняется их окислением с образованием моно- и бирадикальных форм атомарного кислорода (или 2D-соединений Au(I) и Au(II) с кислородом), а при $E \geq 1,10 \div 1,20 \text{ В}$ – ростом фазы оксида (гидроксида) Au(III).
3. В области предпика A1 адсорбция OH^- квазиравновесна, вплоть до $v < 35 \text{ В/с}$. Кинетическая обратимость анодной реакции, доминирующей при потенциалах пика A2 (образование $\text{Au} - \dot{\text{O}}\text{H}_{(ads)}$ или 2D-фазы $(\text{AuOH})_{(ads)}$), нарушается, и при $v \geq 8,0 \text{ В/с}$ процесс контролируется одноэлектронной стадией перехода заряда. Соответствующие изменения в кинетике процессов, протекающих при потенциалах пика A3, происходят уже при $E \geq 1,0 \text{ В/с}$, но тафелев наклон завышен в сравнении с ожидаемым. Формирование фазы 3D-оксида Au(III) при потенциалах пика A4, скорее всего, является итогом двухэлектронного процесса и лимитируется твердофазной диффузией.
4. В области потенциалов от $-0,42$ до $-0,25 \text{ В}$ степень заполнения поверхности Au_{poly} -электрода OH^- -ионами постоянна, но не превышает 8-10%. Однако в интервале $E = -0,10 \div -0,70 \text{ В}$ заполнение поверхности различными формами атомарного кислорода немонотонно увеличивается как с ростом E , так и во времени, при этом кинетика адсорбции описывается уравнением Рогинского-Зельдовича.
5. Стационарное заполнение поверхности золота атомарным кислородом достигается лишь при $\tau_{ads} \geq 100 \text{ с}$ и нелинейно нарастает по мере увеличения E . Квазиравновесная изотерма одноэлектронной адсорбции различных форм кислорода в области $E = 0,54 \div 0,82 \text{ В}$ (пик A3) подчиняется логарифмической изотерме Темкина с па-

раметром $f=11,12\pm 0,20$. Среднее, в данном диапазоне потенциалов, значение изменения стандартной энергии Гиббса адсорбции кислородсодержащих частиц на Au составляет $-35,33\pm 0,08$ кДж/моль. В условиях соадсорбции реагентов и продуктов доминирующей поверхностной формой является радикал $\dot{O}H_{(ads)}$ или 2D-оксид Au(I).

6. Для вольтамперограммы процесса окисления Gly^- на золоте, как и для $i, E(t)$ -зависимости в фоновой щелочной среде, характерно наличие четырех основных пиков – $A1^{Gly}$, $A2^{Gly}$, $A3^{Gly}$ и $A4^{Gly}$. Однако деструкция адсорбированного аниона Gly^- с образованием, в конечном итоге, CO_2 , OCN^- , $Au(CN)_2^-$ и H_2O осуществляется лишь в области потенциалов пиков $A2^{Gly}$ и $A3^{Gly}$ и протекает с участием адсорбированных OH^- -ионов и продуктов их электроокисления; оба электродных процесса кинетически взаимосвязаны.

7. Электродные процессы в системе $Au|Gly^-, OH^-, H_2O$ при потенциалах пиков $A2^{Gly}$ и $A3^{Gly}$ протекают через две последовательные двухэлектронные стадии, предположительно, с интермедиатами $NH_2\dot{C}H_{2(ads)}$ и $COO^-_{(ads)}$ (либо $COO^-_{(ads)}$ и $CN^-_{(ads)}$); не исключен вариант их параллельного протекания. Пока скорость сканирования потенциала меньше 0,04В/с, обе брутто-реакции квазиравновесны, но по мере увеличения v на первый план выходят кинетические ограничения.

8. Область потенциалов адсорбции Gly^- и продуктов его анодной деструкции на Au_{poly} ограничена интервалом $0,00\div 0,70$ В; суммарная степень заполнения поверхности достигается при $E=0,40$ В, не превышает 0,35. Кинетика процесса адсорбционного накопления, а также закономерности квазиравновесной адсорбции количественно описываются в рамках модели Темкина недиссоциативной адсорбции на равномерно-неоднородной поверхности, при этом $f=21,50\pm 1,10$, $\Delta G_{(ads)}(\Theta \rightarrow 0)=-29,91\pm 0,30$ кДж/моль, а формальная константа скорости адсорбции $\vec{k}=2,6\cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$.

9. Графо-кинетическим анализом процессов в системах $Au|OH^-, H_2O$ и $Au|Gly^-, OH^-, H_2O$ подтверждено, что парциальные многостадийные реакции анодного окисления анионов Gly^- и OH^- кинетически сопряжены. При этом кинетика процесса электроокисления Gly^- не является собственной, она подчинена кинетическим закономерностям процесса окисления OH^- -ионов.

Список литературы

1. Грег С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – М. : Мир, 1970. – 407 с.
2. Когановский А.М. Адсорбция растворенных веществ / А.М. Когановский, Т.М. Левченко, В.А. Кириченко. – Киев : Наукова думка, 1977. – 223 с.
3. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел / Под. ред. Г. Парфита, К. Рочестера. – М. : Мир, 1986. – 488 с.
4. Авгуль Н.Н. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях / Н.Н. Авгуль, А.В. Киселев, Д.П. Пошкус. - М. : Химия, 1975. – 384 с.
5. Джейкок М. Химия поверхностей раздела фаз / М. Джейкок, Дж. Парфит. - М. : Мир, 1984. – 269 с.
6. Физическая адсорбция из многокомпонентных фаз / Под. ред. М.М. Дубинина и В.В. Серпинского. – М. : Наука, 1972. – 250 с.
7. Лопаткин А.А. Теоретические основы физической адсорбции / А.А. Лопаткин. - М. : Изд-во МГУ, 1983. – 344с.
8. Дункен Х. Квантовая химия адсорбции на поверхности твердых тел / Х. Дункен, В.И. Лыгин. - М. : Мир, 1980. – 288 с.
9. Ross S. On Physical Adsorption / S. Ross, J.P. Oliever: N.-Y., 1964.- 401p.
10. Полторак О.М. Термодинамика в физической химии / О.М. Полторак. - М. : Высшая школа, 1991. – 319 с.
11. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров / С. Брунауэр. - М. : Издательство, 1948. – 781 с.
12. Де Бур Я.Х. Динамический характер адсорбции / Я.Х. Де Бур. - М. : Издательство, 1962.- 290 с.
13. Ильин Б.В. Природа адсорбционных сил / Б.В. Ильин. - М. : Гостехтеоретиздат., 1952. – 124 с.
14. Киперман С.Л. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций / С.Л. Киперман. - М. : Наука, 1964. – 607 с.
15. Киперман С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе / С.Л. Киперман. - М. : Химия, 1979. – 352 с.

16. Снаговский Ю.С. Моделирование кинетики гетерогенных каталитических процессов / Ю.С. Снаговский, Г.М. Островский. - М. : Химия, 1976. – 248 с.
17. Рогинский С.З. Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях / С.З. Рогинский. - М. : Изд-во АН СССР, 1948. – 643 с.
18. Полтораки О.М. Лекции по теории гетерогенного катализа / О.М. Полтораки. - М. : Изд-во МГУ, 1968.- 155 с.
19. Sobkowski J., Juzkiewics-Herbish M. Metall/solution interface: an experimental approach // In book: Modern aspects of Electrochemistry. №31./ Ed. By J. O'M. Bockris, R.E. White and B.E. Conway. – Plenum Press. : N. – Y., London. 1997. P.1 – 69.
20. Шаталов А.Я. Введение в электрохимическую термодинамику / А.Я. Шаталов. – М. : Высш. школа. – 1984. – 215 с.
21. Карташова Т.В. Адсорбция и электроокисление глицина и α -аланина на платине : дисс. ...канд. хим.наук / Т.В. Карташова. – Воронеж, 2007. – 203 с.
22. Трепнел Б. Хемосорбция / Б. Трепнел. - М. : Издательство, 1958. – 327 с.
23. Введенский А.В. Вольтамперометрия редокс-реакции с использованием обобщенной изотермы адсорбции окислителя или восстановителя / А.В. Введенский, Т.В. Карташова, Е.В. Бобринская // Электрохимия. – 2008. – Т. 44. – С. 1473-1481.
24. Gileadi E., Conway B.E. Modern Aspects of Electrochemistry. No. 3 / Ed. by J. O'M. Bockris and B.E. Conway. – London, Butterworths. – 1964. – 392 p.
25. Делахей П. Двойной электрический слой и кинетика электродных процессов / П. Делахей – М. : Мир, 1967. – 351 с.
26. Bard A.J., Faulkner L.R. Electrochemical methods: Fundamental and Applications / A.J. Bard, L.R. Faulkner. – N.-Y., Chichester, Brisbane, Toronto : J. Wiley and Sons, 2001. – 833 p.
27. Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications / Ed. by F. Scholz. – Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag, 2002. – 494 p.
28. Galus Z. Fundamental of Electrochemical Analysis / Z. Galus. – N.-Y., London, Toronto, Sydney, Tokyo, Singapore : Ellis Horwood, 1994. – 615 p.
29. Srinivasan S. The potential-sweep method: A theoretical analysis / S. Srinivasan, E. Gileadi // Electrochim. Acta. - 1966. - V. 11. P. 321-335.

30. Wopschall R.H. Adsorption characteristics of the methylene blue system using stationary electrode polarography / R.H. Wopschall, I Shain // *J. Anal. Chem.* - 1967. - V. 39. - P. 1541-1534.
31. Майрановский С.Г. Кинетические и каталитические волны в полярографии / С.Г. Майрановский. - М. : Наука, 1966. - 288 с.
32. Bockris J. O` M. Surface electrochemistry : a molecular level approach / J. O` M. Bockris, S. Khan. N. – Y., London : Plenum Press, 1993. – 1014 p.
33. Паддефет Р. Химия золота / Р. Паддефет. – М. : Мир., 1982. – 259 с.
34. Bagotsky V.S. Fundamentals of electrochemistry / V.S. Bagotsky. - J. Wiley and Sons, 2006. – 722 p.
35. Трипачев О.В. Исследование каталитических свойств массивного и нанодисперсного золота / О.В. Трипачев // *Альтернативная энергетика и экология.* – 2012. – Т. 106. – С. 146-154.
36. Beltowska-Brzezinka M. Electrocatalytic oxidation of mono- and polyhydric alcohols on gold and platinum / M. Beltowska-Brzezinka, T. Uczak, R. Holze // *J. Appl. Electrochem.* – 1997. – V. 27. – P. 99-101.
37. Electro-oxidation of ethanol on Pt, Rh, and PtRh electrodes. A study using DEMS and in-situ FTIR techniques / J.P.I. de Souza [et al] // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – V. 106. – P. 9825-9830.
38. Electrocatalysis for the direct alcohol fuel cell / F. Vigier [et al] // *Topics in Catal.* – 2006. - V. 40, Nos. 1-4. – P. 111-121.
39. Development of anode catalysts for a direct ethanol fuel cell / F. Vigier [et al] // *J. Appl. Electrochem.* – 2004. – V. 34. – P. 439-446.
40. Aricó A.S. DMFCs: From fundamental aspects to technology development / A.S. Aricó, S. Srinivasan, V. Antonucci // *Fuel Cells.* – 2001. – V. 1. – P. 133-161.
41. Holze R. On the adsorption and oxidation of ethanol on platinum as studied with in-situ IR spectroscopy / R. Holze // *J. Electroanal. Chem.* – 1988. – V. 46. – P. 449-455.
42. Leung L.W.H. Real-time FTIR spectroscopy as a quantitative kinetic probe of competing electrooxidation pathways of small organic molecules / L.W.H. Leung, M.J. Weaver // *J. Phys. Chem.* – 1988. – V. 92. – P. 4019-4022.

43. Iwasita T. Fuel cells: spectroscopic studies in the electrocatalysis of alcohol oxidation / T. Iwasita // *J. Braz. Chem Soc.* – 2002. – V. 13. – P. 401-409.
44. Electro-oxidation of ethanol on Pt, Rh and PtRu electrodes. A study using DEMS and in-situ FTIR techniques / J.P.I. de Souza [et al] // *J. Phys. Chem. B* – 2002. – V. 106. – P. 9825-9830.
45. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC) / Lamy C. [et al] // *J. Power Sources.* – 2002. – V. 105. – P. 283-296.
46. Wang H. Ethanol electrooxidation on a carbon-supported Pt catalyst: reaction kinetics and product yields / H. Wang, Z. Jusys, R.J. Behm // *J. Phys. Chem. B* – 2004. – V. 108. – P. 19413-19424.
47. Development of anode catalysts for a direct ethanol fuel cell / F. Vieger [et al] // *J. App. Electrochem.* – 2004. – V. 34, No.4. – P. 439-446.
48. Camara G.A. The influence of PtRu atomic composition on the ethanol oxidation: a study by in situ FTIR spectroscopy / G.A. Camara, R.B. Lima, T. Iwasita // *J. Electroanal. Chem.* – 2005. – V. 585. – P. 128-131.
49. Shao M.H. Electrooxidation of ethanol on a Pt electrode in acidic solutions: in situ ATR-SEIRAS study / M.H. Shao, R.R. Adzic // *Electrochim. Acta.* – 2005. – V. 50, No.12. – P. 2415-2422.
50. Electroactivity of tin modified platinum electrodes for ethanol electrooxidation / F.C. Simões [et al] // *J. Power Sources.* – 2007. – V. 167. – P. 1-10.
51. Gomes G.F. SFG study of the ethanol in an acidic medium-Pt (110) interface: effects of the alcohol concentration / G.F. Gomes, B. Busso, A. Tadjeddine // *J. Phys. Chem. B* – 2004. – V. 110. – P. 5508-5514.
52. Wang H. Ethanol electro-oxidation on carbon-supported Pt, PtRu and Pt₃Sn catalysts: A quantitative DEMS study / H. Wang, Z. Jusys, R.J. Behm // *J. Power Sources.* – 2006. – V. 154. – P. 351-359.
53. Ethanol oxidation on novel, carbon supported Pt alloy catalysts—Model studies under defined diffusion conditions / L. Colmenares [et al] // *Electrochim. Acta.* – 2006. – V. 52, No.1. – P. 221-233.

54. Carbon supported Pt–Co (3:1) alloy as improved cathode electrocatalyst for direct ethanol fuel cells / T. Lopes [et al] // *J. Power Sources*. – 2007. – V. 164. – P. 111-114.
55. Colmati F. Ethanol oxidation on carbon supported Pt-Sn electrocatalysts prepared by reduction with formic acid / F. Colmati, E. Antolini, E.R. Gonzalez // *J. Electrochem. Soc.* – 2007. – V. 154, No.1. – P. 1339-1347.
56. Chetty R. Direct ethanol fuel cells with catalysed metal mesh anodes / R. Chetty, K. Scott // *Electrochim. Acta*. – 2007. – V. 52. – P. 4073-4081.
57. Camara G.A. Catalysis of ethanol electrooxidation by PtRu: the influence of catalyst composition / G.A. Camara, R.B. Lima, T. Iwasita // *Electrochem. Comm.* – 2004. – V. 6. – P. 812-815.
58. Bi- and tri-metallic Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells / W.J. Zhou [et al] // *J. Power Sources*. – 2004. – V. 131. – P. 217-223.
59. FTIR study of the ethanol electrooxidation on Pt(100) modified by osmium nanodeposits / V.P Santos [et al] // *Langmuir*. – 2004. – V. 20. – P. 11064-11072.
60. Electrocatalytic oxidation of ethanol on Pt-Mo bimetallic electrodes in acid medium / D. M. dos Anjos [et al] // *J. App. Electrochem.* – 2006. – V. 36. – P. 1391-1397.
61. Mann J. Characterization and analysis of new catalysts for a direct ethanol fuel cell / J. Mann, Y. Nan, B. Bocarsly // *Langmuir*. – 2006. – V. 22. – P. 10432-10436.
62. On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts: electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies / F. Vigier [et al] // *J. Electroanal. Chem.* – 2004. – V. 563. – P. 81-89.
63. Štrbac S. Electrochemical indication of surface reconstruction of (100), (311) and (111) gold faces in alkaline solutions / S. Štrbac, A. Hamelin, R.R. Adžić // *J. Electroanal. Chem.* – 1993. – V. 362. – P. 47-53.
64. Borkowska Z. Electrooxidation of methanol on polycrystalline and single crystal gold electrode / Borkowska Z., A. Tymosiak-Zielinska, G. Shul // *Electrochim. Acta*. – 2004. – V. 49. – P. 1209-1220.
65. Beden B. [et al] // J.O'M Bockris, B.E. Conway, R.E. White (Eds.) / *Modern aspects of electrochemistry* – 1992. – V. 22. Plenum Press, New York.

66. Lin A.S. Electrochemical oxidation of dissolved carbon monoxide on gold electrode in alkaline medium / A.S. Lin, J. Lin, J.C. Huang // *Gold Bull.* – 2007. – V. 40/1. – P. 82-85.
67. Kita H. Electrochemical oxidation of CO on Au in alkaline solution / H. Kita, H. Nakajima, K. Hayashi // *J. Electroanal. Chem.* – 1985. – V. 190. – P. 141-156.
68. Edens G.J. Mechanism of carbon monoxide electrooxidation on monocrystalline gold surfaces: identification of a hydrocarbonil intermediate / G.J Edens, A. Hamelin, M.J. Weaver // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V. 100, No. 6. – P. 2322-2329.
69. Anion adsorption, CO oxidation, and oxygen reduction reaction on a Au (100) surface: the pH effect / B.B. Blizanac [et al] // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – V. 108, No.2. – P. 625-634.
70. Blizanac B.B. Surface electrochemistry of CO on reconstructed gold single crystal surfaces studied by infrared reflection absorption spectroscopy and rotating disk electrode / B.B. Blizanac [et al] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V. 126. – P. 10130-10141.
71. Jena B.K. Synthesis of flower-like gold nanoparticles and their electrocatalytic activity towards the oxidation of methanol and the reduction of oxygen / B.K. Jena, C.R. Raj // *Langmuir.* – 2007. – V. 23. – P. 4064-4070.
72. Iwasita T. Fuel cell: spectroscopic studies in the electrocatalysis of alcohol oxidation / T. Iwasita // *J. Braz. Chem. Soc.* – 2002. – V. 13. – P. 401-409.
73. O'Mullane A.P. Premonolayer oxidation of nanostructured gold: an important factor influencing electrocatalytic activity / A.P. O'Mullane, [et al] // *Langmuir.* – 2009. - V. 25. – P. 3845-3852.
74. Cameron D. Gold's future role in fuel cell systems / D. Cameron, R. Holliday, D. Tompson // *J. Power Sources.* – 2003. – V. 118. – pp. 298-303.
75. Methanol oxidation on gold nanoparticles in alkaline media: Unusual electrocatalytic activity / J. Hernández [et al] // *Electrochim. Acta.* – 2006. – V. 52, No.4. – P. 1662-1669.
76. Nanostructured porous of gold for methanol electro-oxidation / J. Zhang [et al] // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – V. 111. – P. 10382-10388.

77. Assiongbon K.A. Electro-oxidation of methanol on gold in alkaline media: adsorption characteristics of reaction intermediates studied using time resolved electrochemical impedance and surface plasmon resonance techniques / K.A. Assiongbon, D. Roy // *Surf. Sci.* – 2005. – V. 594. – P. 99-119.
78. Gonzalez Hernan E. On mechanistic differences in methanol oxidation in basic medium induced by activation of gold electrodes / E. Gonzalez Hernan, C. Alonso, J. Gonzalez-Velasco // *J. Appl. Electrochem.* – 1987. – V. 17. – P. 868-876.
79. Lamy C. Electrocatalytic oxidation of organic compounds on noble metals in aqueous solution / C. Lamy // *Electrochim. Acta.* – 1984. – V. 29. – P. 1581-1588.
80. In-situ infrared reflectance spectroscopic study of propanediol electrooxidation at platinum and gold: Part 1. 1,3-Propanediol / M.El M Chbihi [et al] // *J. Electroanal. Chem.* – 1999. – V. 463. – P. 63-71.
81. Study of the electrooxidation of n-propanol on an Au electrode in basic medium / P. Ocón [et al] // *J. of Electroanal. Chem.* – 1986. – V. 206. – P. 179-196.
82. Enea O. Molecular structure effects in electrocatalysis—I. Oxidation of polyols (C₂-C₆) on Pt and Au electrodes / O. Enea, J.P. Ango / *Electrochim. Acta.* – 1989. – V. 34. – pp. 391-397.
83. Wen T-Ch. Electrochemical behavior of gold electrodeposits with and without organic compound in KOH / Ten-Chin Wen, Yat-June Li // *Math. Chem. And Phys.* – 1997. – V.48. – P. 191-198.
84. Electro-oxidation of ethanol on gold: analysis of the reaction products and mechanism / G. Tremiliosi-Filho [et al] // *J. Electroanal. Chem.* – 1998. – V. 444. – pp. 31-39.
85. de Lima R.B. Catalytic oxidation of ethanol on gold electrode in alkaline media / R.B. de Lima, H. Varela // *Gold Bull.* – 2008. – V.41/1. – pp. 15-22.
86. Chang S.-Ch. Applications of real-time FTIR spectroscopy to the elucidation of complex electroorganic pathways: electrooxidation of ethylene glycol on gold, platinum, and nickel in alkaline solution / S.-Ch. Chang, Y. Ho, M.J. Weaver // *J. Am. Chem. Soc.* – 1991. – V. 113. – pp. 9506-9513.

87. Preparation of Supported Gold Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation via “Size-Controlled” Gold Colloids / J.-D. Grunwaldt [et al] // *J. Catal.* – 1999. – V. 181. – P. 223-232
88. El-Deab M.S. Hydrodynamic voltammetric studies of the oxygen reduction at gold nanoparticles-electrodeposited gold electrodes / M.S. El-Deab, T. Ohsaka // *Electrochim. Acta.* – 2002. – V. 47. – P. 4255-4261.
89. Electrocatalytic properties of ultrafine gold particles supported onto glassy carbon substrates toward formaldehyde oxidation in alkaline media / K. Yahikozawa [et al] // *Electrochim. Acta.* – 1992. – V. 37. – P. 453-455.
90. Beltramo G.L. Oxidation of formic acid and carbon monoxide on gold electrodes studied by surface-enhanced Raman spectroscopy and DFT / G.L. Beltramo, T.E. Shubina, M.T.M. Koper // *Chem. Phys. Chem.* – 2005. - V. 6. – P. 2597-2606.
91. El-Deab M.S. Electrochemical reduction of oxygen on gold nanoparticle-electrodeposited glassy carbon electrodes / M.S. El-Deab, T. Okajima, T. Ohsaka // *J. Electrochem. Soc.* – 2003. – V. 150, No.7. – P. A851-A857.
92. Маричев В.А. Метод контактного электросопротивления для исследования in situ поверхности металлов в электролитах. Адсорбция гидроксил-ионов и субмонослойное электрохимическое окисление золота / В.А. Маричев // *Электрохимия.* – 1999. – Т. 35, №4. – С. 474-481.
93. Ocón P., Celdran R., Gonzalez-Velasco J. The oxidation mechanism of n-propanol on an Au-electrode in highly alkaline solutions / P. Ocón, R. Celdran, J. Gonzalez-Velasco // *33 Reun. Soc. Int. electrochim., Lyon.* - 1982. – V. S.1. – P. 659-661.
94. Hsiao M.W. Electrochemical oxidation of glucose on single crystal and polycrystalline gold surfaces in phosphate buffer / M.W. Hsiao, R.R. Adžić, E.B. Yeager // *J. Electrochem. Soc.* – 1996. – V. 143, No.3. – P. 759-767.
95. Kuhn A.T. Anodic oxidation of ethylene on noble metals and alloys / A.T. Kuhn, H. Wroblowa, J.O’M. Bockris // *Trans. Faraday Soc.* – 1967. – V.63. – P. 1458-1467.
96. Guo Sh. Templatelles, surfactantless, simple electrochemical route to rapid synthesis of diameter-controlled 3D flowerlike gold microstructure with “clean” surface / Sh. Guo, L Wang, E. Wang // *Chem. Commun.* – 2007. – P. 3163-3165.

97. Layer-by-layer deposition of a polythiophene/Au nanoparticles multilayer with effective electrochemical properties / B. Zangnick // *J. Solid State Electrochem.* – 2011. – V. 15. – P. 2395-2400.
98. Dobberpuhl D.A. A study of ethylenamine at a gold rotation ring-disk electrode using pulsed electrochemical detection at the ring / D.A. Dobberpuhl, D.C. Jonson // *Electroanalysis.* – 1996. – V. 8, No. 8-9. – P. 726-731.
99. Chen Y. The oxidation of hydroxylamine on gold electrodes in mildly acidic aqueous electrolytes: electrochemical and in situ differential reflectance studies / Y. Chen, D.R.M. de Godoi, D. Scherson // *J. Electrochem. Soc.* – 2011. – V. 158, No.3. – P. F29-F35.
100. Alonso C. Study of the electrooxidation of 1,3-propanediol on a gold electrode in basic medium / C. Alonso, J. Gonzalez-Velasco // *J. Appl. Electrochem.* – 1988. – V. 18. – P. 538-545.
101. In situ FTIRS and EQCM studies of glycine adsorption and oxidation on Au (111) electrode in alkaline solutions / Zhen Ch.-H. [et al] // *Electrochim. Acta.* – 2004. - V. 49. – P. 1249-1255.
102. Adsorption and oxidation of glycine on Au film electrodes in alkaline solutions / Zhen Ch.-H. [et al] // *Acta Phys.-Chim. Sin.* – 2003. – V. 19. – P. 60-64.
103. Dobberpuhl D.A., Johnson D.C. Pulsed electrochemical detection at ring of a ring-disk electrode applied to a study of amine adsorption at gold electrodes / D.A. Dobberpuhl, D.C. Johnson // *Anal. Chem.* – 1995. – V. 67. – P. 1254-1258.
104. Электрохимическое поведение некоторых аминокислот и пептидов на золотом электроде / Тарасевич М.Р. [и др.] // *Электрохимия.* – 1983. – Т. 19, Вып. 2. – С. 167-173.
105. Худякова Р.В., Солошко С.В., Сафронов А.Ю. Электрохимическое поведение гистидина на золоте / Р.В. Худякова, С.В. Солошко, А.Ю. Сафронов // *Электрохимия.* – 1997. – Т. 33. – С. 1165-1171.
106. Burke L.D. The electrochemistry of gold: II. The electrocatalytic behaviour of the metal in aqueous media / L.D. Burke, P.F. Nugent // *Gold Bull.* – 1998. – V. 31 – P. 39-49.

107. Szamocki R. Tailored mesostructuring and biofunctionalization of gold increased electroactivity / R. Szamocki [et al] // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2006. – V. 45. – P. 1317-1321.
108. Gold nanoparticles on a thiol-functionalized silica network for ascorbic acid electrochemical detection in presence of dopamine and uric acid / de Morais A. [et al] // *J. Solid State Electrochem.* – 2012. – V. 16. – P. 2957-2966.
109. Pingarrón J.M. Gold nanoparticle-based electrochemical biosensors / J.M. Pingarrón, P. Yáñez-Sedeño, A. González-Cortés // *Electrochim. Acta.* – 2008. – V. 53. – P. 5848-5866.
110. Abdelsalam M.E. Voltammetry of hydroxide ion in aqueous solutions on gold microelectrodes / M.E. Abdelsalam, G. Denuault, M.A. Baldo, S. Daniele // *J. Electroanal. Chem.* – 1998. – V. 449. – P. 5-7.
111. Jena B.K. Seedless, surfactantless room temperature synthesis of single crystalline gold nanoflowers with pronounced SERS and electrocatalytic activity / B.K. Jena, C.R. Raj // *Chem. Mater.* – 2008. – V. 20. – P. 3546-3548.
112. Emulsion-templated gold beads using gold nanoparticles as building blocks / Zhang H. [et al] // *Adv. Mater.* – 2004. – V. 16. – P. 27-30.
113. Sun X. Large-scale synthesis of micrometer-scale single-crystalline Au plates of nanometer thickness by a wet-chemical route / X. Sun, S. Dong, E. Wang // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2004. – V. 43. – P. 6360-6363.
114. Goia D.V. Preparation of monodispersed metal particles / D.V. Goia, E. Matijevic // *New J. Chem.* – 1998. – V. 22. – P. 1203-1215.
115. He X. Recent advances in synthesis and applications of transition metal containing mesoporous molecular sieves / X. He, D. Antonelli // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2002. – V. 41. – P.214-229.
116. Bioelectrocatalysis with modified highly ordered macroporous electrodes / Ben-Ali S. [et al] // *J. Electroanal. Chem.* – 2005. – V. 579. – P. 181-187.
117. van Noort D. Porous gold surfaces for biosensor applications / D. van Noort, D.F. Mandenius // *Biosens. Bioelectron.* – 2000. – V. 15, No. 3-4. – P. 203-209.

118. Wang T. Surfactantless synthesis of multiple shapes of gold nanostructures and their shape-dependent SERS spectroscopy / T. Wang, X. Hu, Sh. Dong // *J. Phys. Chem.* – 2006. – V. 110. – P.16930-16936.
119. Nikol M.J. The anodic behavior of gold. Part II. Oxidation in alkaline solutions / M.J. Nikol // *Gold Bul.* – 1980. – V. 13. – P. 105-111.
120. Burke L.D. A study of the electrocatalytic behavior of gold in base using *ac* voltammetry / L.D. Burke, J.F. O'Sullivan // *Electrochim. Acta.* – 1992. – V. 37, No.4. – P. 585-594.
121. Маричев В.А. Методологические аспекты частичного переноса заряда при адсорбции анионов. Часть 2. / В.А. Маричев // *Защита металлов.* – 2004. – Т. 40, №2. – С. 184-201.
122. Desilvestro J. Surface structural changes during oxidation of gold electrodes in aqueous media as detected using surface-enhanced Raman spectroscopy / J. Desilvestro, M.J. Weaver // *J. Electroanal. Chem.* – 1986. – V. 209. – P. 377-386.
123. Рогожников Н.А. Кинетика адсорбции гидроксид-ионов на золоте / Н.А. Рогожников // *Электрохимия.* – 1996. – Т. 32, №11. – С. 1292-1297.
124. Маричев В.А. о возможности исследования адсорбции гидроксил-ионов на металлах методом контактного электросопротивления. / В.А. Маричев // *Электрохимия.* – 1997. – Т. 33, №9. – С.1069-1097.
125. Гольдштейн М.Д. Состояние адсорбированного на золотом электроде кислорода / М.Д. Гольдштейн, Ц.И. Залкинд, В.И. Веселовский // *Электрохимия.* – 1972. – Т. 8, №4. – С. 606-609.
126. Martins M.E. The potentiodynamic electroformation and electroreduction of the O-containing layer on gold in alkaline solutions / M.E. Martins, R. Córdova O., A.J. Arvia // *Electrochim. Acta.* – 1981. – V. 26. – P. 1547-1554.
127. Bruckenstein S. An in situ weighing study of the mechanism for the formation of the adsorbed oxygen monolayer at gold electrode / S. Bruckenstein, M. Shay // *J. Electroanal. Chem.* – 1985. – V. 188. – P. 131-136.

128. Burke L.D. Unusual postmonolayer oxide behavior of gold electrodes in base / L.D. Burke, V.J. Cunnane, B.H. Lee // *J. Electrochem. Soc.* – 1992. – V. 139. – P. 399-406.
129. R. Córdova O. Multiplicity of anodic and cathodic current peaks observed during potentiodynamic perturbations of gold/sodium hydroxide solution interfaces // R. Córdova O., M.E. Martins, A.J. Arvia // *J. Electrochem. Soc.* – 1979. – V. 126 – P. 1172-1176.
130. Burke L.D. Thick oxide growth on gold in base / L.D. Burke, M. McRann // *J. Electroanal. Chem.* – 1981. – V. 125. – P. 387-399.
131. Lertanatawong B. Study of the underlying electrochemistry of polycrystalline gold electrodes in aqueous solution and electrocatalysis by large amplitude Fourier transformed alternating current voltammetry / B. Lertanatawong [et al] // *langmuir.* – 2008. – V. 24. – P. 2856-2868.
132. Burke L.D. Hydrous oxide formation on gold in base under potential cycling conditions // L.D. Burke, G.P.Hopkins // *J. Appl. Electrochem.* – 1984. – V. 14. – P. 679-686.
133. Сафронов А.Ю. ИК-спектроскопические характеристики поверхности золотого электрода в растворах с различным pH / А.Ю. Сафронов, П.А. Кристинсен // *Электрохимия.* – 1990. – Т. 26, №7. – С. 869-873.
134. Kirk D.W. The electrochemical formation of Au(I) hydroxide on gold in aqueous potassium hydroxide / D.W. Kirk, F.R. Foulkes, W.F. Graydon // *J. Electrochem. Soc.* – 1980. – V. 127. – P. 1069-1076.
135. Carr J.P. The differential capacitance of polycrystalline gold in aqueous solutions / J.P.Carr, N.A. Hampson // *J. Electrochem. Soc.* – 1972. – V. 119, No.3. – P. 325-331.
136. Lin K.-F. Soma electrocapillary-type behaviors of gold electrode / K.-F. Lin // *J. Electrochem. Soc.* – 1978. – V. 125. – P. 1077-1078
137. Green M. A new method for the determination of zero charge point of metal electrodes / M. Green, H. Dahms // *J. Electrochem. Soc.* – 1963. – V. 110, No.5. – P. 466-467.

138. Icenhower D.E. Use of the potential-step method to measure surface oxides / D.E. Icenhower, H.B. Urbach, J.H. Harrison // *J. Electrochem. Soc.* – 1970. – V. 117, No.12. – P. 1500-1506.
139. Schmid G.M. “Oxygen” adsorption and double layer capacities; gold in perchloric acid / G.M. Schmid, R.N. O’Brien // *J. Electrochem. Soc.* – 1964. – V. 111, No.7. – P. 832-837.
140. Brummer S.B. Surface oxidation of gold electrodes / S.B. Brummer, A.C. Makrides // *J. Electrochem. Soc.* – 1964. – V. 111, No.10. – P. 1122-1128.
141. Laitinen H.A. The anodic surface oxidation of gold / H.A. Laitinen, M.S. Chao // *J. Electrochem. Soc.* – 1961. – V. 108, No.8. – P. 726-731.
142. Bodé D.D. Cation effects on the potentials of zero charge of gold, silver, and mercury electrodes / D.D. Bodé, Jr., T.N. Andersen, H. Eyring // *J. Electrochem. Soc.* – 1967. – V. 114, No.1. – P. 72-75.
143. Lin K.F. Surface stress curcles for gold / K.F. Lin, T.R. Beck // *J. Electrochem. Soc.* – 1976. – V. 123, No.8. – P. 1145-1151.
144. Sirohi R.S. Electrochemical ellipsometric study of gold / R.S. Sirohi, M.A. Genshaw // *J. Electrochem. Soc.* – 1969. – V. 116, No.7. – P. 910-914.
145. Стадниченко А.И. Исследование методами РФЭС и ТДС адсорбционных состояний кислорода на поверхности поликристаллического золота / А.И. Стадниченко, А.И. Боронин // Тезисы VII Российской конференции «Механизмы каталитических реакций» (с международным участием). – Новосибирск. – 2006. – P. 358-360.
146. Bryan J.M. The formation of oxide films on gold and iron / J.M. Bryan // *Trans. Farad. Soc.* – 1933. – V. 29. – P. 1209-1216.
147. Zhang Y. Nature of surface bonding on voltammetrically oxidized noble metals in aqueous media as probed by real-time surface-enhanced Raman spectroscopy / Y. Zhang, X. Gao, M.J. Weaver // *J. Phys. Chem.* – 1993. – V. 97. – P. 8656-8663.
148. Thermodynamic studies of PEG (Mw 20000) adsorption onto a polycrystalline gold electrode / A. Méndez [et al] // *J. Electrochem. Soc.* – 2011. – V. 158, No.4. – P. F45-F51.

149. Surface- enhanced Raman spectroscopic studies of dissociative adsorption of amino acids on platinum and gold electrodes in alkaline solutions / Xiao X.-Y. [et al] // *Langmuir*. – 2002. – V. 18. – P. 6274-6279.
150. Combining impedance spectroscopy with cyclic voltammetry: measurement and analysis of kinetic parameters for faradaic and nonfaradaic reactions on thin film gold / C.M. Pettit [et al] // *Anal. Chem.* – 2006. – V. 78. – P. 3723-3729.
151. Xia S.J. *In-situ* quartz crystal microbalance study of Au oxide growth in alkaline solutions // S. J. Xia, V.I. Briss // *Electrochem. Soc. Proc.* – 2003. – V. 25. – P.171-179.
152. Štrbac S. The influence of pH on reaction pathways for O₂ reduction on the Au (100) face / Štrbac S., R.R. Adžić // *Electrochim. Acta.* – 1996. – V. 41, No.18. – P. 2903-2908.
153. Hamelin A. Cyclic voltammetric characterization of oriented monocrystalline gold surfaces in aqueous alkaline solution / A. Hamelin [et al] // *J. Electroanal. Chem.* – 1990. – V. 295. – P. 291-300.
154. Vitus C.M. In situ scanning tunneling microscopy studies of the formation and reduction of a gold oxide monolayer on Au(111) / C.M. Vitus, A.J. Davenport // *J. Electrochem. Soc.* – 1994. – V. 141, No.5. – P. 1291-1298.
155. Schmid G.M. Double layer capacities of single crystals of gold in perchloric acid solutions / G.M. Schmid, V. Hackerman // *J. Electrochem. Soc.* – 1962. – V. 109. – P. 243-247.
156. Krings N. Elektrochemische und oberflächenanalytische Untersuchungen zum Verhalten Selbst-Organisierter Monoschichten von Thiolen mit intramolekularen Redox-System: Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades / N. Krings: der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Heinrich Heine Universität Düsseldorf. – 2007. – 166 S.
157. In situ scanning-tunneling-microscopy observation of roughening, annealing and dissolution of gold (III) in an electrochemical cell / D.J. Trevor [et al] // *Phys. Rev. Lett.* – 1989. – V. 62 – P.929-932.
158. Ataka K. In situ infrared study of water-sulfate coadsorption on gold (111) in sulfuric acid solutions / K. Ataka, M. Osawa // *Langmuir*. – 1998. – V. 14. – P. 951-959.

159. Murray R.W. Nanoelectrochemistry: Metal Nanoparticles, Nanoelectrodes, and Nanopores / R.W. Murray // *Chem. Rev.* – 2008. – V.108. – P.2688-2720.
160. Shape-controlled electrodeposition of gold nanostructures / Y. Tian [et al] // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110. – P. 23478-23481.
161. Gold nanoparticles electrooxidation: comparison of theory and experiment / Kh. Z. Brainina [et al] // *J. Solid State Electrochem.* – 2011. – V. 15. – P. 1049-1056.
162. Raspberry-like gold microspheres: preparation and electrochemical characterization / Zh. Li [et al] // *Adv. Funct. Mater.* – 2007. – V. 17. – P. 618-622.
163. Influence of the Support and the Size of Gold Clusters on Catalytic Activity for Glucose Oxidation / T. Ishida [et al] // *Angewandte Chemie.* – 2008. – V. 120. – P. 9405-9408.
164. Гольдштейн М.Д. Электрохимическая адсорбция кислорода на золотом электроде в растворах хлорной и серной кислот / М.Д.Гольдштейн, Ц.И. Залкинд, В.И. Веселовский // *Электрохимия.* – 1973 – Т.9, №5 – с. 699-702.
165. Chen A. Electrochemical and spectroscopic studies of hydroxide adsorption at the Au(111) electrode / A. Chen, J. Lipkowski // *J. Phys. Chem. B.* – 1999. – V. 103. – P. 682-691.
166. Маричев В.А. Методологические аспекты частичного переноса заряда при адсорбции анионов. Часть 1. / В.А. Маричев // *Защита металлов.* – 2003. – Т. 39, №6. – С. 565-582.
167. Marichev V.A. Partial charge transfer during anion adsorption. Methodological aspects / V.A. Marichev // *Surf. Sci. Reports.* – 2005. – V. 56. – P. 277-324.
168. Horányi G. Induced cation adsorption on platinum and modified platinum electrodes / G. Horányi // *Electrochim. Acta.* – 1991. – V. 36. – P. 1453-1463.
169. Kim J. Mechanism of oxygen electroreduction on gold surfaces in basic media / J. Kim, A.A. Gewirth // *J. Phys. Chem. B.* – 2006 – V. 110. – P. 2565-2571.
170. Daniele S. Steady-state voltammetry for hydroxide ion oxidation in aqueous solutions in the absence of and with varying concentrations of supporting electrolyte / S. Daniele, [et al] // *Anal. Chem.* – 1999. – V. 71. – P. 8111-8118.

171. Adsorption of glycine on hydrophilic gold / Liedberg B. [et al] // J. Coll. Int. Sci. – 1985. – V. 108. – P.123-132.
172. Štrbac S. The influence of OH⁻ chemisorption on the catalytic properties of gold single crystal surfaces for oxygen reduction in alkaline solutions / Štrbac S., R.R. Adžić // J. Electroanal. Chem. – 1996. – V. 403. – 3. 169-181.
173. Barnartt S. Primary Current Distribution Around Capillary Tips Used in the Measurement of Electrolytic Polarization / S. Barnartt // J. Electrochem. Soc. – 1952. – V. 99. – P. 549-553.
174. Grüneberg G. Deckschichten am gold in H₂SO_{4(aq)} / G. Grüneberg // Electrochim. Acta. – 1965. – V. 10. – P. 339-351.
175. Bonewitz R. A. Oxygen adsorption on gold and the Ce(III)/Ce(IV) reaction / R. A. Bonewitz, G. M. Schmid // J. Electrochem. Soc. – 1970. – V. 117. – P. 1367-1372.
176. Marichev V.A A new possibility of application of electron tunneling effects in electrochemical double layer structure investigations / V.A. Marichev // Surf. Sci. – 1999. – V. 250. – P. 220-228.
177. Marichev V.A. Contact electroresistance method for in situ investigation of metal surface in electrolytes / V.A. Marichev // Surf. Sci. Reports. – 2001. – V. 44. – P. 51-158.
178. Bode D.D. Anion and pH effects on the potentials of zero charge of gold and silver electrodes / D.D. Bode, T.N. Anderson, H. Eyring // J. Phys. Chem. – 1967. – V. 71, No. 4. – P. 798-808.
179. Нечаев И.В. Квантово-химическое моделирование адсорбции гидроксид-иона на металлах IV группы из водных растворов / И.В. Нечаев, А.В. Введенский // Физико-химия поверхности и защита материалов. – 2009. – Т. 45, №4. – С. 358-365.
180. Нечаев И.В. Квантовохимическое моделирование адсорбции хлорид-иона и молекулы воды на металлах IV подгруппы из вакуума и водных растворов: дисс. ... канд. хим. наук. / И.В. Нечаев: – Воронеж, 2009. - 197 с.
181. Tsionsky V. Response of the electrochemical quartz crystal microbalance for gold electrodes in the double-layer region / V. Tsionsky, L. Daikhin, E. Gileadi // J. Electrochem. Soc. – 1996. – V. 143. – P. 2240-2245.

182. Дамаскин Б.Б. Введение в электрохимическую кинетику / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий - М.: Высш. Шк., 1975. С.49.
183. Бек Р.Ю. Емкость двойного слоя обновляемого золотого электрода / Р.Ю. Бек, Н.В. Махнырь, А.Г. Зелинский // Электрохимия. – 1973. – Т.9. – С. 1607-1609.
184. Рогожников Н.А., Бек Р.Ю. // Электрохимия в решении проблем экологии / Н.А. Рогожников, Р.Ю. Бек. – Новосибирск : Наука. – 1990. – С. 136.
185. Electrosorption // Ed. Gileadi E. – 1967. – Plenum Press, New York. – P. 87-103.
186. Elementary steps of electrochemical oxidation of single-crystal planes of Au—I. Chemical basis of processes involving geometry of anions and the electrode surfaces / H. Angerstein-Kozłowska [et al] // Electrochim. Acta. – 1986. – V. 31. – P. 1051-1061.
187. Gordon J.S. Application of an electrochemical quartz crystal microbalance to a study of water adsorption at gold surfaces in acidic media / J.S. Gordon, D.C. Jonson // J. Electroanal. Chem. – 1994. – V. 365. – P. 267-274.
188. Xia S.J. A multi-technique study of compact and hydrous Au oxide growth in 0.1 M sulfuric acid solutions / S.J. Xia, V.I. Birss // J. Electroanal. Chem. – 2001. – V. 500. – P. 562-573.
189. Schultze J.W., Vetter K.J. Kinetik der electrochemischen Bildung und Reduction von monomolekularen Oxidschichten auf Gold / J.W. Schultze, K.J. Vetter // Ber. Bunsenges Physz. Chem. – 1971. – V. 75. – P. 470-481.
190. Härtinger S. Cathodic formation of a hydroxide adsorbate on copper (111) electrodes in alkaline electrolyte / S. Härtinger, B. Pettinger, K. Doblhofer // J. Electroanal. Chem. – 1995. – V. 397. – P. 335-338.
191. Фрумкин А.Н. Потенциалы нулевого заряда / А.Н. Фрумкин. - М. : Наука. – 1979. – С. 260.
192. Фрумкин А.Н., Петрий О.А., Дамаскин Б.Б. Двойной слой и электродная кинетика / Под ред. Казаринова Е.М. – М. : Наука. – 1981. – С. 376.
193. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий. - М. : Высш. шк. – 1975. – С. 416.

194. Schultze J.W. Experimental determination and interpretation of the electrosorption valency γ / J.W. Schultze, K.J. Vetter // *J. Electroanal. Chem.* – 1973. – V. 44., No. 1. – P. 63-81.
195. Schultze J.W. Bond formation in electrosorbates – I. correlation between the electrosorption valency and Pauling's electronegativity for aqueous solutions / J.W. Schultze, F.D. Koppitz // *Electrochim. Acta* – 1976. – V. 21, No. 5. – P. 327-336.
196. Введенский А.В. Адсорбция и электроокисление OH^- на золоте и сплавах Ag-Au, Cu-Au / А.В. Введенский, Н.Б. Морозова // *Конденсированные среды и межфазные границы.* – 2006. – Т. 8, №3. – С. 190-203.
197. Danckwerts M. Electrochemische in-situ SHG-Untersuchungen zur Struktur kristalliner Elektrodenoberflächen unter Adsorptions- und Reaktionsbedingungen: Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie / M Danckwerts.: der Freien Universität Berlin, - 2002. – 107 S.
198. Burke L.D. Scope for new applications for gold arising from the electrocatalytic behaviour of its metastable surface states / L.D. Burke // *Gold Bull.* – 2004. – V.37/1-2. – P. 125-135.
199. Poppe J. Spektroelectrochemische Untersuchungen der Elektrooxidation von Methanol, Ethanol und Ethylenglykol in alkalischer Lösung an katalytisch getrennten Mehrkomponentenschichtelektroden: Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades / J. Poppe: der Fakultät für Naturwissenschaften der Technischen Universität Chemnitz. – 2001. – 137 S.
200. Patritio E.M. The nature of chemisorbed hydroxyl radicals / E.M. Patritio, P.P. Olivera, H. Sellers // *Surf. Sci.* – 1994. – V. 306. – P. 447-458.
201. Pauling L. The nature of the chemical bond / L. Pauling. – N.Y. : Cornell Univ. Press, 1960. – 664 P.
202. Wasileski S.A. Vibrational spectroscopy as a probe of potential-dependent electrode-chemisorbate bonding: an assessment using finite-cluster density functional theory / S.A. Wasileski, Weaver M.J. // *J. Electroanal. Chem.* – 2002. – V. 524-525. – P. 219-230.
203. Ionic adsorption at the Au(111) electrode / Lipkowski J. [et al] // *Electrochim. Acta* – 1998. – V. 43. – P. 2875-2888.

204. Electrosorption Valency and Partial Charge Transfer in Halide and Sulfide Adsorption on Ag(111) / M.L. Foresti [et al] // *Langmuir*. – 1998. – V. 14. – P. 7008-7016.
205. Popov A. Temperature dependence of bromide ion adsorption on silver single-crystal faces / A. Popov // *J. Electroanal. Chem.* – 1995. – V. 384., No. 1-2. – P. 179-181.
206. Ignaczak A. Interactions of alkali ions with the Au (100) surface in the DFT cluster model approach / A. Ignaczak // *J. Electroanal. Chem.* – 1995. – V. 480. – P. 209-218.
207. Vega J.A. Hydrogen and methanol oxidation reaction in hydroxide and carbonate alkaline media / J.A. Vega, S. Smith, W.E. Mustain // *J. Electrochem. Soc.* – 2011. – V. 158, No.4. – P. B439-B354.
208. Milazzo G., Caroli S. Tables of standard electrode potentials / G. Milazzo, S. Caroli. - New York: John Wiley and Sons,. – 1978. – P. 229.
209. Hickling A. Oxygen overvoltage. Part III. – A note of the standard potentials of the hydroxyl radical and atomic oxygen / A. Hickling, S. Hill // *Trans. Farad. Soc.* – 1959. – V. 46. – P. 557-559.
210. Conway B.E. Electrochemical oxide film formation at noble metals as a surface-chemical process / B.E. Conway // *Prog. Surf. Sci.* – 1995. – V. 49, No. 4. – P. 331-452.
211. Woods R. *Electroanalytical Chemistry* // Ed. Bard A.J. – 1977. – New York : Marcel Dekker. – V. 9. – P. 27.
212. Juodkazis K. XPS studies on the gold oxide surface layer formation / K. Juodkazis [et al] // *Electrochem. Commun.* – 2000. – V. 2. – P. 503-507.
213. Ataka K. Potential-dependent reorientation of water molecules at an electrode/electrolyte interface studied by surface-enhanced infrared absorption spectroscopy / K. Ataka, T. Yotsuyanagi, M. Osawa // *J. Phys. Chem. B.* – 1996. – V. 100. – P. 10664-10672.
214. Weil K.G. The influence of film thickness on the thermodynamic properties of thin oxide layers on iron / K.G. Weil // *J. Electrochem. Soc.* – 1963. – V. 110, No.6. – P. 640-644.
215. Adsorption of glycine on Au(hkl) and gold thin film electrodes: an in situ spectroelectrochemical study / Sandoval A. P. [et al] // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – V. 115. – P. 16439-16450.

- 216 Дюга Г. Биоорганическая химия : Химические подходы действия ферментов / Г. Дюга, К. Пенни. – М. : Мир, 1983. – 512 с.
217. Гурская Г.В. Структура аминокислот / Г.В. Гурская. – М. : Наука, 1966. – 159 с.
218. Основы биохимии / Под. ред. А.А. Анисимова. – М. : Высшая школа, 1986. – С. 34-35.
219. Справочник биохимика / Р. Досон [и др.] – Киев. : Наукова думка, 1971. – С. 108.
220. Несмеянов А.Н. Начала органической химии : в 2-х т. / Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. – М. : Химия, 1974. – Т. 2. – 623 с.
221. Хим. Энциклопедия : в 5 т. / Под ред. И.Л. Кнунянца. – М. : Советская энциклопедия, 1988. – Т. 1. – С. 137.
222. Зайонц В.И. Об условии существования цвиттер-ионов / В.И. Зайонц // Ж. органической химии. – 1978. – Т. 14, вып. 2. С. 402-409.
223. Батлер Дж. Ионные равновесия / Дж. Батлер. – Л. : Химия, 1973. – 446 с.
224. Куусс А.Э. Расчет содержания ионных форм и изоэлектрических диапазонов аминокислот на основе кислотных констант диссоциации / А.Э. Куусс // Ж. органической химии. – 1983. – Т.19, вып. 3. – С. 485-488.
225. Туманова Е.А. Адсорбция некоторых аминокислот и дипептидов на платиновом электроде / Е.А. Туманова, А.Ю. Сафронов // Электрохимия. – 1998. – Т. 34, № 2. – С. 170-176.
226. Electrochemical behavior of amino acids on Pt (h,k,l): A voltammetric and in situ FTIR study. Part. 1. Glycine on Pt (111) / F. Huerta [et al.] // J. Electroanal. Chem. – 1997. – V. 421. – P. 179-185.
227. Electrochemical behavior of amino acids on Pt (h,k,l): A voltammetric and in situ FTIR study. Part. III. Glycine on Pt (100) and Pt (110) / F. Huerta [et al.] // J. Electroanal. Chem. – 1998. – V. 445, Is. 1-2. – P. 155-164.
228. Electrochemical and in situ FTIR studies on the adsorption and oxidation of glycine and lysine in alkaline medium / K Ogura. [et al.] // J. Electroanal. Chem. – 1998. – V. 449. – P. 101-109.

229. Адсорбция анионов глицина и α -аланина на платине / А.В. Введенский [и др.] // Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах ФАГРАН-2008: IV Всероссийская конференция, Воронеж, 6-9 окт., 2008. Материалы конф. – 2008. – Т. 1. – С. 63-65.
230. Установление особенностей адсорбции ПАОВ по характеру изменения бес-токового потенциала водородного электрода / Е.В. Бобринская [и др.] // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2007. – № 1. – С. 7-16.
231. Богдановская В.А. Биоэлектрокатализ: проблемы и перспективы / В.А. Богдановская // Электрохимия.- 1993.- Т. 29, № 4.- С. 441-447.
232. Spectroelectrochemical and EQCM studies on the oxidation of glycil-peptides in alkaline medium / К. Ogura [et. all.] // J. Electroanal. Chem. - 2000. – V. 482, – P. 32-39.
233. In-situ FTIR studies on the electrochemical oxidation of histidine and tyrosine / К Ogura. [et al.] // J. Electroanal. Chem. – 1999. – V. 463. – P. 218-223.
234. Horányi G. The influence of amino acids on electrocatalytic reactions occurring at a platinized platinum electrode in alkaline medium: radiotracer study of the chemisorptions of glycine / G. Horányi, E.M. Rizmayer// J. Electroanal. Chem. – 1986. – V. 198. – P. 393-400.
235. Characterization of the adsorption state of carbonate ions at the Au(III) electrode surface using in-situ IRAS / К. Arihara [et al.] // J. Electroanal. Chem. – 2001. – V. 510. – P. 128-135.
236. Введенский А.В. Электроокисление простейших аминокислот на платине / А.В. Введенский, Т.В. Карташова, Е.В. Бобринская // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2008. – № 1. – С. 7-14.
237. Fourier transform infrared reflection absorption spectroscopy (FT-IRAS) of some biologically important molecules adsorbed on metal surfaces / Liedberg B. [et al.] // Progr Colloid and Polymer Sci. – 1985. – V. 70. – P. 67-75.
238. Effect of nanostructured gold surface on the SEIRA spectra of nucleic acid, Albumin, α -glycine and Guanine / Dovbesgko [et al.] // Asian Chem. Let., 2006. – V. 10, Nos. 1-2. – P. 33-44.

239. Беллами, Л. Инфракрасные спектры молекул / Л.Беллами; Пер. с англ. В.М. Акимова, Ю.А. Пентина, Э.Г. Тетерина; Под ред. канд.хим. наук Д.Н. Шигорина. — М. : Изд-во иностранной литературы, 1957.— 444 с.
240. Horányi G. Study of the adsorption of glycine on platinized platinum electrodes by tracer methods / G. Horányi, E.M. Rizmayer// J. Electroanal. Chem. – 1975. – V.64, Is. 1. – P. 15-19.
241. Белеванцев В.И. Новый вариант метода растворимости и устойчивость глицинат-йодокомплексов золота(I) в водном растворе / В.И. Белеванцев, Г.В. Цыкунова, И.В. Миронов // Коорд. химия. – 1985. – Т. 11, №4 – С. 478-480.
242. Миронов И.В. Устойчивость глицинатных комплексов золота (I) в водном растворе / И.В. Миронов // Ж. Неорг. химии. – 2007. – Т. 52, №5. – С. 857-858.
243. Черняк А.С., Шестопалова Л.Ф. Изучение комплексов золота (I) в щелочной среде / А.С. Черняк, Л.Ф. Шестопалова // Ж. неорг. химии. – 1976. – Т. 21, №3. – С. 851-853.
244. The reactions of gold (0) with amino acids and the significance of these reactions in the biochemistry of gold / D.H. Brown [et al.] // Inorganica. Chim. Acta. – 1982. – V. 67. – P. 27-30.
245. Синтез и антимикробная активность комплексных соединений золота с глицином, гистидином и триптофаном / Казаченко А.С. [и др.] // Хим.-фарм. журнал. – 1999. – Т. 33, №9. – С. 11-13.
246. Processes to recover and reconcentrate gold from its ores/ - Patent US 5378437 A.
247. Дамаскин Б.Б. Электрохимия / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина – М. : Химия, 2001. – 623 с.
248. Графов Б.М., Электрохимические цепи переменного тока / Б.М. Графов, Е.А. Укше. - М. : Наука, 1973. - 128с.
249. Parsons R. Oxidation of small organic compounds / R. Parsons, T. Vandernut // J. Electroanalyt. Chem. – 1988. – V. 257, № 1-3. – P. 9-45.
250. Петрий О.А. Каталитические фундаментальные и прикладные исследования / О.А. Петрий, Б.И. Подловченко – М. : Наука, 1987. - С. 39-64.
251. Сафонова Т.Я. Адсорбция и электроокисление некоторых аминокислот, содержащих гидроксильную группу, на платинированном платиновом электроде /

- Т.Я. Сафонова, Ш.Ш. Хидиров, О.А. Петрий // Электрохимия. – 1984. - Т. 20, № 12. – С. 1666-1670.
252. Дамаскин Б.Б. Электродные процессы в растворах органических соединений / Б.Б. Дамаскин. – М. : МГУ, 1985. – 112 с.
253. Фрумкин А.Н. Успехи электрохимии органических соединений / А.Н.Фрумкин. – М. : Наука, 1966. – 279 с.
254. Методы измерения в электрохимии / Под. ред. д.х.н. Ю.А. Чизмаджева. М. : Мир, 1977. – 140 с.
255. Gilman S. The adsorption of carbon monoxide and oxygen on platinum. Significance of the "polarization curve / S. Gilman // J. Phys. Chem. - 1962. – V. 66. – P. 2657-2664.
256. Егер Э.Н. Методы измерения в электрохимии. Т. 1. – Э.Н. Егер / 1977. – 588 с.
257. Synergistic effect in the electrocatalytic oxidation of methanol on platinum+palladium alloy electrodes / F. Kadirgan [et al.] // J. Electroanal. Chem. – 1981. – V. 125. – P. 89-103.
258. Мирчи А.А. Определение истинной поверхности гладких золотых электродов / А.А. Мирчи, А.Г. Пшеничников, Р.Х. Бурштейн // Электрохимия. – 1972. – Т.8, №3. – с. 364-366.
259. Studies of the effect of electrode pretreatment on the coverage of the self-assembled monolayers of dodecanthiol on gold by electrochemical reductive desorption determination / Feng G. [et al.] // Analyst. – 2011. – V.136. – P. 5058-5063.
260. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа / А.К. Чарыков. – Л. : Химия, 1984. – С. 167-180.
261. Бобринская Е.В. Вольтамперометрия Ох, Red-реакции с использованием общего вида изотерм соадсорбции Ох- и Red-форм / Е.В. Бобринская, А.В. Введенский, Т.Г. Кращенко // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2011. - Т. 13, № 3. - С. 247-254.
262. Бобринская Е.В. Линейная вольтамперометрия Red-Ох процесса с соадсорбцией реагентов / Е.В. Бобринская, А.В. Введенский, Т.Г. Кращенко // Физикохимия поверхности и защита металлов. – 2012. – Т.48, №3, С. – 376-382.

263. Бобринская Е.В. Анализ жидкофазной адсорбции с привлечением формализма обобщенных изотерм. Ч.1. Термодинамика и кинетика процесса / Е.В. Бобринская [и др.] // Коррозия: материалы, защита. – 2013. - №8, С. 1-7.
264. Бобринская Е.В. Кинетика адсорбции кислорода на поликристаллическом золотом электроде в растворе гидроксида натрия / Е.В. Бобринская, А.В. Введенский, Т.Г. Кращенко // Вестник Тамбовского Университета. – 2013. Т.18, Вып. 5, С.2191-2196.
265. Кращенко Т.Г. Адсорбция кислорода на золоте в растворе гидроксида натрия / Т.Г. Кращенко, Е.В. Бобринская, А.В. Введенский // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2013. - Т. 13, вып. 6. - С. 863--871 .
266. Кинетика электрохимического окисления аниона глицина на золоте / Т.Г. Кращенко [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы.- 2014. - Т. 16, № 1. - С. 42-49.
267. Habib M.A. FTIR-spectrometry for the solid/solution interface / M.A. Habib, J. O'M. Bockris // J. Electroanal. Chem. and Interf. Electrochem. – 1984. – V. 180. – P. 287-306.
268. Lori J.A. Characterization of adsorption of glycine on gold and titanium electrodes using electrochemical quartz crystal microbalance / J.A. Lori, T. Hanawa // Corros. Sci. – 2001. – V. 43. – P. 2111-2120.
269. Ройтер В.А., Введение в теорию кинетики и катализа / В.А. Ройтер, Г.И. Голодец. - Киев : Наукова думка, 1971. – 184 с.
270. Electrocatalysis / ed. by J. Lipkowsky, D.N. Ross. – N.-Y., Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto : Wiley -VCH, 2006. – 375 p.
271. Эммануэль Н.М. Курс химической кинетики / Н.М. Эммануэль, Д.Г. Кнорре. – М. : Высшая школа, 1984. – 463 с.
272. Гольдштейн Б.Н. Исследование нестационарных сложных мономолекулярных реакций методом графов / Б.Н. Гольдштейн, М.В. Волькенштейн // ДАН СССР. – 1968. – Т. 178. – С. 386-388.
273. Гольдштейн Б.Н. Простые кинетические модели, объясняющие критические явления в ферментативных реакциях с изомеризацией фермента и субстрата гра-

- фов / Б.Н. Гольдштейн, М.В. Волькенштейн // ДАН СССР. – 1988. – Т. 22. – С. 1381-1392.
274. Гольдштейн Б.Н. Анализ устойчивости ферментных систем с обратными связями графическим методом графов / Б.Н. Гольдштейн, Е.А. Шевелев, М.В. Волькенштейн // ДАН СССР. – 1983. – Т. 273. – С. 486-488.
275. Гольдштейн Б.Н. Анализ моносубстратных ферментных реакций методом графов / Б.Н. Гольдштейн, Д.Б. Магаршак, М.В. Волькенштейн // ДАН СССР. – 1970. – Т. 191. – С. 1172-1174.
276. Темкин М.И. Кинетика стационарных реакций / М.И. Темкин // ДАН СССР. – 1963. – Т. 152. – С. 156-159.
277. Зарцын И.Д. Термодинамическое сопряжение анодно-катодных реакций при растворении металлов в растворах электролитов / И.Д. Зарцын, А.Е. Шугуров, И.К. Маршаков // Вестник ТГУ. – 1997. – Т. 2. – С. 23-26.
278. Зарцын И.Д. Аномальное растворение железа как результат химического сопряжения процессов ионизации железа и выделения водорода / И.Д. Зарцын, А.Е. Шугуров, И.К. Маршаков // Защита металлов. – 2001. – Т. 37, №2. – С. 159-161.
279. Зарцын И.Д. Кинетика химически сопряженных реакций растворения металла в присутствии окислителя / И.Д. Зарцын, А.Е. Шугуров, И.К. Маршаков // Защита металлов. – 2000. – Т. 36, №2. – С. 164-169.
280. Феттер К. Электрохимическая кинетика / К. Феттер. – М. : Химия, 1967. – 856 с.
281. Hill T.L. Effect of enzyme-enzyme interactions on steady-state enzyme kinetics. IV. “Strictly steady-state” examples / T.L. Hill // J. Theoret. Biol. – 1978. – V. 75. – P. 391-416.
282. Сухотин А.М. Справочник по электрохимии / А.М. Сухотин. - М. : Химия, 1981. – 487 с.
283. Равдель А.А. Краткий справочник физико-химических величин / А.А. Равдель, А.М. Пономарева. – Спб. : Иван Федоров, 2003. – 240 с.