

## ВЛИЯНИЕ АНИОНОВ-АКТИВАТОРОВ НА АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ СЕРЕБРА В ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ. III. ХЛОРИДНО-ЩЕЛОЧНЫЕ РАСТВОРЫ

© 2008 г. И. К. Маршаков, Н. Н. Лесных, Н. М. Тутукина

*Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия*

Поступила в редакцию: 11.03.2008 г.

**Аннотация.** Хлор-ионы, так же как и сульфат- и нитрат-ионы, являются активаторами анодного процесса, однако активирующая способность у них значительно выше. Введение малого количества хлор-ионов приводит к значительному ускорению окисления серебра. Однако, в отличие от сульфат- и нитрат-ионов, хлориды не вызывают питтинговых поражений электрода, а приводят к равномерному растравлению поверхности.

**Ключевые слова:** серебро, анодное окисление, анионы-активаторы, питтинг

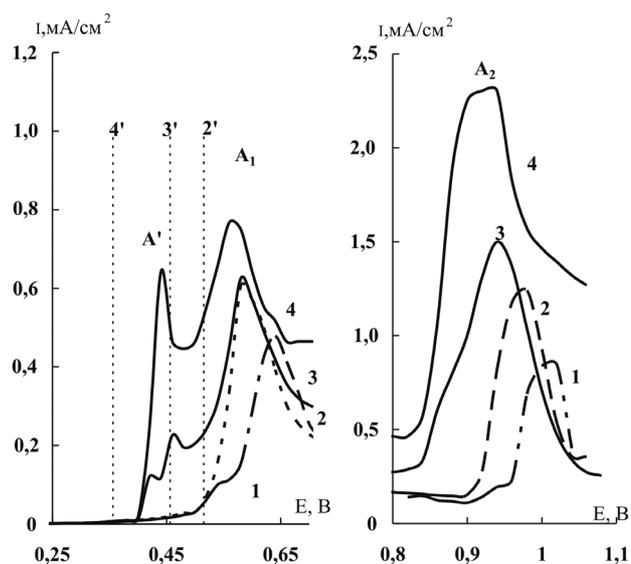
### ВВЕДЕНИЕ

Присутствие хлорид-ионов может как ускорять, так и тормозить активное анодное растворение металлов [1]. Часто направление влияния этих ионов зависит от значений электродного потенциала. Так, анодное растворение никеля в серной кислоте в присутствии хлоридов при потенциалах 0,10—0,20 В тормозится, но при 0,25—0,35 В — ускоряется [2]. Хлор-ионы, как и ионы других галоидов, как правило, являются эффективными локальными депассиваторами, что приводит к питтинговым разрушениям. В щелочных растворах наличие хлор-ионов вызывает локальную активацию меди и появление питтингов [3], причем хлор-ионы являются более сильными активаторами, чем сульфат- и нитрат-ионы. Аналогичное поведение можно было бы ожидать и на серебре, так как его электрохимическое поведение во многом совпадает с электрохимическими свойствами меди. Однако, необходимо иметь ввиду, что соль AgCl значительно менее растворима, чем CuCl и это может существенно повлиять на анодное поведение серебра в присутствии хлоридов. В связи с этим представляло интерес изучить анодное поведение серебра в щелочных растворах при различных концентрациях хлор-ионов и особенно рассмотреть условия его депассивации.

Методика исследования описана в [4].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Введение в щелочной раствор ионов хлора приводит к существенным изменениям в анодном поведении серебра (рис. 1). Прежде всего, следует отметить, что добавка хлорида более существенно влияет на анодное поведение серебра, чем присутствие сульфатов или нитратов [5]. Концентрация



**Рис. 1.** Анодные потенциодинамические кривые (0,12 В/мин) Ag-электрода в 0,01М NaOH + xМ NaCl, при  $x = 0$  (1);  $10^{-5}$  (2);  $10^{-4}$  (3);  $5 \times 10^{-3}$  (4) М;  $E_{Ag,AgCl/Cl^-} = 0,505$  (2'); 0,456 (3'); 0,356 В (4').

0,5 моль/л последних изменяет скорость анодного окисления серебра, примерно так же, как присутствие в растворе всего лишь  $(1-0,5) \times 10^{-3}$  моль/л хлорида натрия. Помимо этого появляется новый анодный пик  $A'$ . Высота этого пика увеличивается с возрастанием концентрации хлор-иона в растворе, и, в конце концов, этот пик поглощает пик  $A_1$  при потенциале 0,55 В, который, согласно [5—7] связан с возникновением фазы оксида  $Ag_2O$ . Если инверсию тока с анодного на катодный проводить до появления пика  $A_1$ , то на катодной ветви циклограммы наблюдается только пик  $K'$  (рис. 2а). Потенциал максимум тока в этом пике весьма близок к значениям равновесного потенциала  $E_{AgCl/Ag^+}$  который в растворе, содержащем  $1 \times 10^{-3}$  М  $Cl^-$ , равен 0,402 В. Начало же восстановления этого продукта происходит при очень малом сдвиге электродного потенциала в отрицательную сторону против значений равновесного электрода  $Ag/AgCl+Cl^-$  (не более, чем на 0,01 В). Все это убеждает, что продуктом окисления серебра при потенциалах анодного пика  $A'$  является соль  $AgCl$ . Электрод  $Ag/AgCl+Cl^-$  обладает достаточно большим током обмена, поэтому можно было ожидать, что окисление/восстановление серебра будут протекать обратимо и разность потенциалов пиков  $A'$  и  $K'$  согласно [8] должна быть не более 59 мВ. Однако она в нашем случае равна 0,130 мВ, следовательно, при используемом режиме снятия циклограмм эти реакции протекают необратимо.

Смещение точки инверсии за пик  $A_1$  (рис. 2б, в), при потенциалах которого в чисто-щелочном растворе окисление серебра идет с образованием фазы  $Ag_2O$  и некоторого количества растворимых продуктов окисления [4], на катодной ветви циклограммы появляются два пика  $K_1$  и  $K'$ . Потенциал первого совпадает с потенциалом восстановления  $Ag_2O$  в щелочи, а потенциал второго пика равен потенциалу восстановления  $AgCl$ . Потенциалы восстановления оксида  $Ag_2O$  и соли  $AgCl$  достаточно близки, поэтому пики  $K_1$  и  $K'$  практически совпадают. При смещении точки инверсии потенциала еще в более положительном направлении эти катодные пики вовсе не различимы. Полученные результаты свидетельствуют, что при потенциалах анодного пика  $A'$  на поверхности электрода образуется  $AgCl$ , а при более положительных потенциалах (до 0,9 В) — соль  $AgCl$  и оксид  $Ag_2O$ .

Восходящая ветвь анодного пика  $A'$ , при увеличении концентрации хлорид-иона, смещается в сторону отрицательных потенциалов (рис. 1). Положение самого пика  $A'$  также сдвигается в ту же

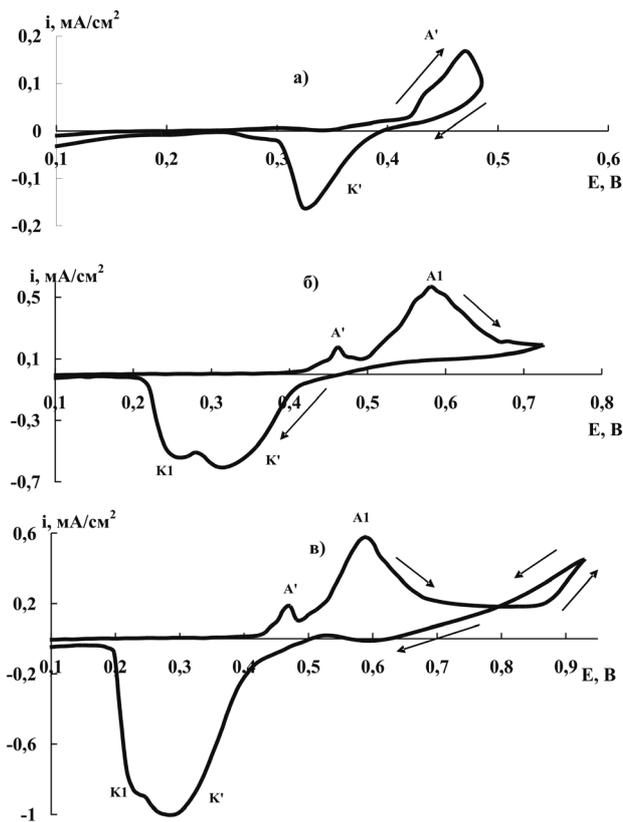
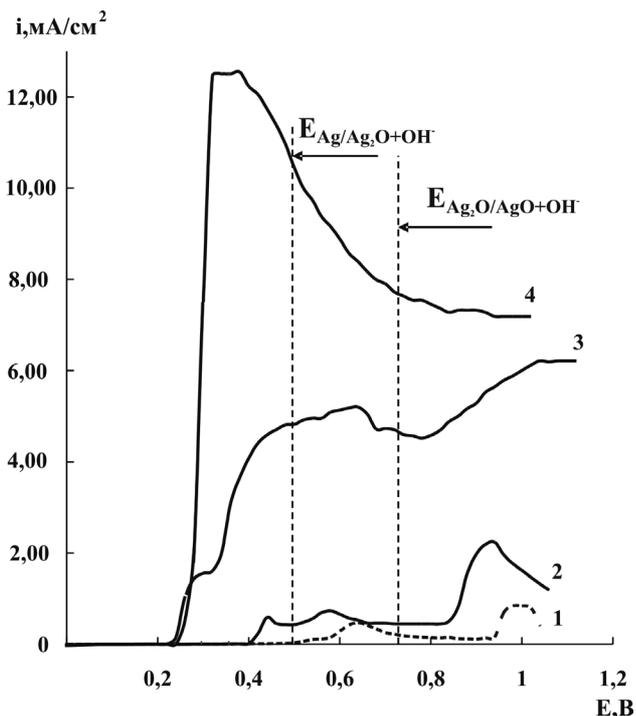


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы (0,12 В/мин) статичного  $Ag$ -электрода в 0,01 М  $NaOH+10^{-3}$  М  $NaCl$  при естественной аэрации.

сторону. В том же направлении смещаются пики  $A_1$  и  $A_2$ . При более высоких концентрациях хлорида токи пика  $A'$  значительно возрастают и различить остальные пики невозможно (рис. 3, кривая 3). При концентрации 0,5 моль/л  $NaCl$  остается лишь один пик  $A'$ , связанный с образованием  $AgCl$  (кривая 4). Поверхность электрода в этом случае покрыта плотной темной пленкой, при механическом удалении которой можно наблюдать равномерно расравленную поверхность электрода.

Экспериментальные данные, описанные в литературе и полученные в настоящем исследовании, позволяют представить механизм анодного окисления серебра в щелочном растворе в присутствии хлор-ионов следующим образом. Из-за способности серебра согласно [9—11] адсорбировать гидроксид-ионы при весьма отрицательных потенциалах при начальных потенциалах поляризации идет адсорбция ионов гидроксида и их взаимодействие с металлом с частичной или полной потерей электрона. В результате образуется адсорбционный комплекс, формула которого неизвестна. Обозначим её условно как комплекс  $[Ag(OH)_x]_{adc}^{-x+1}$  и тогда

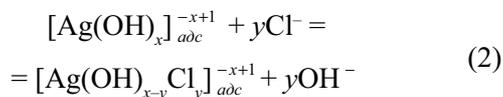


**Рис. 3.** Циклические вольтамперограммы (0,12 В/мин) Ag-электрода в 0,01М NaOH + xМ NaCl, при x = 0 (1); 5×10<sup>-3</sup> (2); 5×10<sup>-2</sup> (3); 5×10<sup>-1</sup> М (4).

реакцию окисления серебра при небольших потенциалах (до +0,42 В) можно написать в следующем виде:

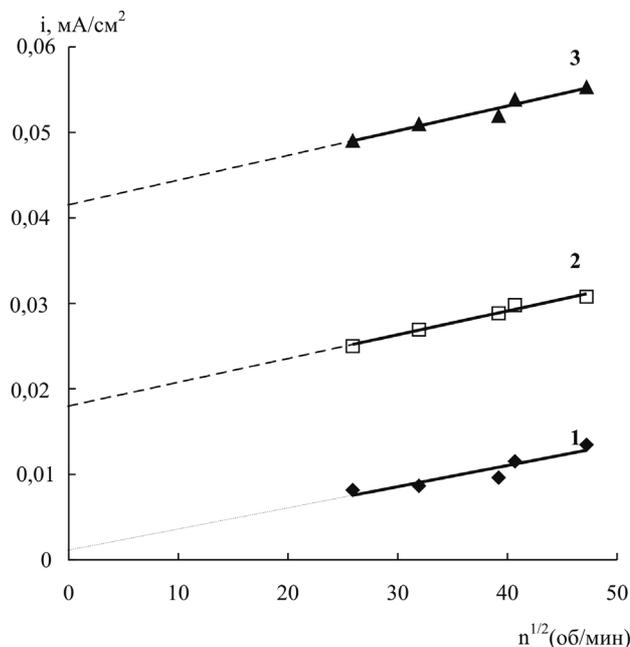


В отсутствие анионов-активаторов дальнейшие процессы шли бы так, как это описано в [4]. В присутствии в растворе хлор-ионов, при определенных потенциалах происходит их адсорбция. Затем они внедряются в координационную сферу гидроксидного комплекса, при этом, скорее всего, вытесняется только часть ионов гидроксида:

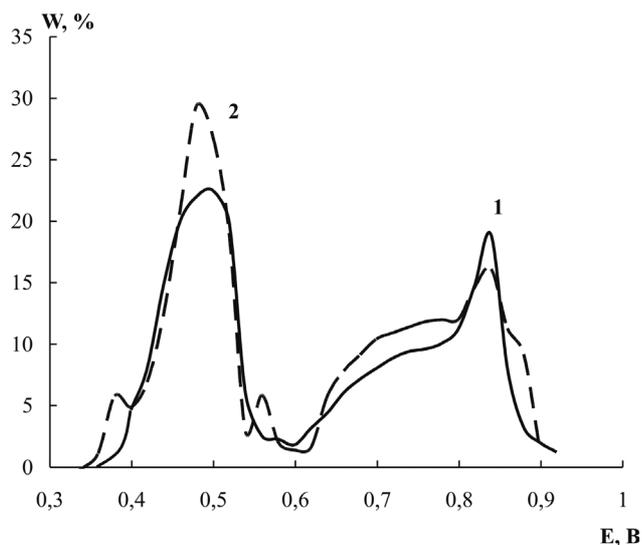


Возникший смешанный адсорбционный комплекс из-за присутствия в нем хлор-ионов обладает большей гидрофильностью [12] по сравнению с комплексом, образованным по реакции (1). И, как результат последнего, увеличивается скорость анодного процесса при потенциалах восходящей ветви пика A'. Количество внедренных в координационную сферу комплекса ионов хлора возрастает как с повышением в растворе концентрации хлоридов, так и с увеличением электродного потенциала, поэтому скорость анодного процесса в этих случаях возрастает.

Как показал опыт, уже на восходящей ветви пика A' при снятии вольтамперограммы на статичном электроде на его поверхности образуется осадок соли AgCl (рис. 2а). При вращении электрода (1103 об/мин) осадок отсутствует и пик A' исчезает. Анодные же токи при потенциалах пиков A<sub>1</sub> и A<sub>2</sub>, а также в области пассивного состояния, при вращении электрода возрастают, что говорит, по крайней мере, о частичном диффузионном контроле анодного процесса. Зависимость анодных токов от скорости вращения электрода (рис. 4) показывают, что при потенциалах начала образования Ag<sub>2</sub>O на поверхности электрода контроль окисления серебра практически полностью определяется жидкофазной диффузией, так как зависимость 1 является линейной и экстраполируется в начало координат. Наличие растворимых продуктов окисления серебра в щелочных растворах подтверждается измерениями с вращающимся дисковым электродом с кольцом (рис. 5). При введении в щелочной раствор хлоридов процент тока, идущий на образование растворимых продуктов окисления, возрастает, причем наиболее заметное увеличение растворимых продуктов окисления наблюдается в области потенциалов от 0,4 до 0,5 В. С увеличением электродного потенциала зависимость анодного пика от скорости вращения электрода уже не экстраполируется в начало координат (рис. 4). Видимо, при этих потенциалах поверх-



**Рис. 4.** Зависимость плотности анодного тока от частоты вращения Ag-электрода в 0,01 М NaOH + 10<sup>-4</sup> М NaCl при E = 1 — 0,42; 2 — 0,45; 3 — 0,47 В.

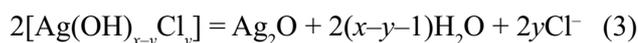


**Рис. 5.** Процент тока, идущий на формирование растворимых частиц, улавливаемых на кольце ( $E_k = 0,15$  В) при анодной поляризации Ag-диска в деаэрированных 0,1 М NaOH (1) и 0,1 М NaOH +  $5 \times 10^{-4}$  М NaCl (2).

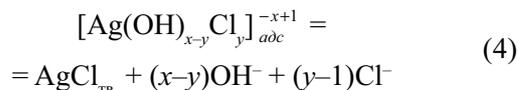
ность электрода покрыта достаточно сплошным слоем  $Ag_2O$  и диффузия растворимых продуктов окисления серебра идет через поры осадка, на которое повлиять вращение электрода не может. В то же время зависимость величины анодного пика  $A_1$  от скорости развертки потенциала является линейной и экстраполируется в начало координат (рис. 6), что согласно [8] говорит о полном диффузионном контроле при потенциале пика.

Массоперенос участников процесса анодного окисления серебра в образующейся на поверхности электрода пленке может осуществляться не только за счет жидкофазной диффузии растворимых продуктов окисления в порах пленки, но и так же в результате внутрифазовой и поверхностной диффузии других участников анодной реакции. Помимо этого внутри пор на границе с металлом обычно существует так называемый барьерный слой, который также может определять скорость массопереноса реакции. Так как количество растворимых продуктов окисления невелико, то их диффузия в растворе, содержащемся в порах осадка, вряд ли может обеспечить необходимую скорость окисления серебра. Коэффициенты диффузии участников окисления серебра внутрифазовой и поверхностной диффузии при комнатной температуре очень незначительны, поэтому их диффузия также не может определять скорость анодного окисления серебра. Остается только диффузия в барьерном слое, из которого образуются кристаллы  $Ag_2O$  и  $AgCl$ . Этот слой обладает повышенной

концентрацией структурных дефектов и поэтому коэффициенты диффузии его составляющих значительно больше, чем коэффициенты внутрифазовой и поверхностной диффузии, но меньше коэффициентов диффузии ионов в водных растворах внутри пор осадка. При образовании смешанных адсорбционных комплексов в присутствии хлорид-ионов из-за их повышенной способности к растворению концентрация дефектов в барьерном слое возрастает, что приводит к увеличению коэффициента диффузии частиц в этом слое. А это, в свою очередь, согласно уравнению Ренделса-Шевчика [8] увеличивает наклон зависимости анодного тока от скорости наложения электродного потенциала примерно в два раза. При потенциалах пика  $A_1$  основными продуктами окисления серебра, судя по величине катодных пиков (рис. 2) являются  $Ag_2O$  и  $AgCl$ . Большая часть первого, скорее всего, образуется в результате дегидратации адсорбционных смешанных комплексов:



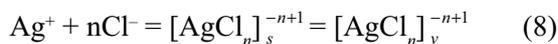
Соль  $AgCl$  на электроде возникает не только в результате реакции:



но может быть также и другой процесс, состоящий из перехода адсорбционного комплекса в приэлектродный слой  $s$  раствора, его распада и образования фазы  $AgCl$ :



Наряду с малорастворимой солью  $AgCl$  ( $L_{AgCl} = 1,56 \times 10^{-10}$ ) образуется прочный хорошо растворимый комплекс типа  $[AgCl_n]_s^{-n+1}$ , который диффундирует в объем раствора:

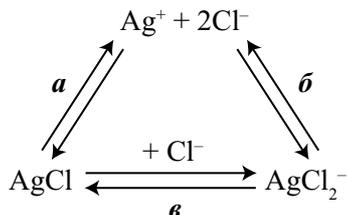


При низких концентрация хлорид-ионов, используемых в нашем случае, в основном большая часть комплексов представляет собой  $AgCl_2^-$ , константа нестойкости которого равна  $K_{нест.} = 1,76 \times 10^{-5}$  [13]. Следовательно, в приэлектродном слое должно достигаться равновесие:



Константа равновесия этой реакции может быть получена двумя путями. Из уравнения изотермы химической реакции для стандартных условий  $\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_{равн}$ , когда  $G^\circ$  участников реакции

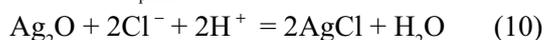
берутся из таблиц, или из рассмотрения цикла при  $p, T = const$ :



В этом цикле известны константы равновесия стадий *а* ( $1,56 \times 10^{-10}$ ) и *б* ( $1,76 \times 10^{-5}$ ) и это позволяет путем алгебраического сложения найти константу равновесия стадии *в*. Она равна  $0,9 \times 10^{-5}$ , что практически совпадает со значением, рассчитанным по уравнению изотермы.

Зная константу равновесия реакции *в*, получим зависимость концентраций растворимого комплекса  $\text{AgCl}_2^-$  при используемых концентрациях хлоридов  $10^{-5}, 10^{-4}, 10^{-3}$  М. Концентрации комплексов  $\text{AgCl}_2^-$ , находящихся в равновесии с  $\text{AgCl}$ , будут соответственно равны  $10^{-10}, 10^{-9}$  и  $10^{-8}$  моль/л. Это очень низкие концентрации, которые вполне достижимы в приэлектродном слое при анодном окислении серебра.

При потенциалах анодного пика  $A_1$  на поверхности электрода сосуществует  $\text{Ag}_2\text{O}$  и  $\text{AgCl}$ . Расчет показывает, что  $K_{\text{равн}}$  реакции



равна  $10^{30}$ . Следовательно, при концентрациях хлоридов в рабочем растворе в пределах  $10^{-5} \div 10^{-2}$  М равновесное сосуществование  $\text{Ag}_2\text{O}$  и  $\text{AgCl}$  может быть при рН, равном соответственно 10, 11 и 12. Это несколько более низкие рН, чем рН рабочего раствора, значение которого равно 12. Поэтому наличие совместного присутствия  $\text{Ag}_2\text{O}$  и  $\text{AgCl}$  на поверхности электрода означает, что в порах осадка рН раствора несколько снижается за счет появления ионов водорода в результате анодной реакции с образованием  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Однако снижение рН раствора в порах осадка в данном случае значительно меньше, чем при введении в рабочий раствор сульфат- и нитрат-ионов [5].

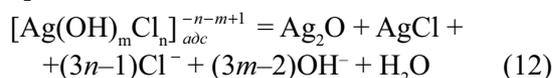
Таким образом, при потенциалах пика  $A'$  продуктами окисления серебра являются растворимые комплексы  $\text{AgCl}_2^-$  и малорастворимая соль  $\text{AgCl}$ , а при потенциалах пика  $A_1$  — оксид  $\text{Ag}_2\text{O}$ , соль  $\text{AgCl}$  и комплексы  $\text{AgCl}_2^-$ .

Неожиданным оказался резкий спад анодного тока при образовании  $\text{AgCl}$  и  $\text{AgCl}_2^-$  (пик  $A'$ ), который можно трактовать как наступление анодной пассивности. Объяснение этому может быть дано

следующим образом. Первичной стадией анодного окисления серебра в хлоридно-щелочных растворах, видимо, является образование адсорбционных смешанных комплексов по реакции (1). Наличие в них ионов гидроксида подтверждается смещением восходящей ветви пика  $A'$  в сторону отрицательных потенциалов при увеличении рН раствора. Ионы оставшиеся в координационной сфере комплекса при увеличении потенциала все в большей степени взаимодействуют с поверхностью электрода [14]. Причем адсорбция ионов галогенидов, как было показано в [8], способствует этому взаимодействию. Вследствие этого изменяется электронная структура комплексов и они становятся малорастворимыми. Также как в [1], такие комплексы будем представлять формулой  $[\text{Ag}(\text{O}-\text{H})_{x-y}\text{Cl}_y]_{\text{adc}}^{-x+1}$ . Стадию, приводящую к пассивности, в этом случае можно записать следующим образом:



Из-за стабилизирующего действия хлор-ионов [9] эта пассивация за пиком  $A'$  происходит при меньших потенциалах. Однако она не является глубокой и протяженной по потенциалам. Почти сразу же за спадом тока начинается рост анодного тока (рис. 1). Иначе говоря, наступает вновь активное окисление серебра. Объяснить его можно тем, что при смещении электродного потенциала в положительном направлении происходит дополнительная адсорбция ионов гидроксида и хлора, которое обуславливает появление смешанных комплексов, обладающих повышенной способностью к гидратации и растворимости. Подобные адсорбционные комплексы, видимо, возникали в этой же области потенциалов на серебре в щелочных растворах, содержащих сульфат- или нитрат-ионы. Наличие в таких комплексах гидроксид-ионов и положительные потенциалы обеспечивают при их разложении образование не только  $\text{AgCl}$ , но и оксида  $\text{Ag}_2\text{O}$ :

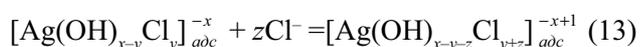


Растворимыми продуктами окисления серебра в этом случае, как и при потенциалах пика  $A'$ , являются комплексы  $\text{AgCl}_2^-$ . Их концентрация при равновесии с  $\text{AgCl}$ , как было показано, очень мала, поэтому с увеличением концентрации хлор-ионов и соответственно  $\text{AgCl}_2^-$  последние будут превращаться в соль  $\text{AgCl}$ .

Образование  $\text{Ag}_2\text{O}$  при оксидировании серебра приводит к снижению рН раствора и особенно в

порах осадка, что, согласно равновесию (9) способствует образованию  $\text{AgCl}$ . Однако это снижение рН раствора не столь велико, как это имело место в сульфатно-щелочных растворах [5], поэтому в порах осадка из  $\text{Ag}_2\text{O}$  и  $\text{AgCl}$  не реализуются условия для нарушения пассивного состояния и появления питтингов.

Таким образом, в присутствии хлор-ионов при потенциалах восходящей ветви пика  $A_1$  пассивирование не наблюдается, а наоборот скорость окисления серебра увеличивается, о чем свидетельствует сдвиг этих ветвей в сторону отрицательных потенциалов (рис. 3). Это говорит о том, что с увеличением потенциала на восходящей ветви пика  $A_1$  возрастает адсорбция хлор-ионов и они все больше вытесняют из адсорбционных комплексов гидроксид-ионы.



Возникающие комплексы из-за более высокого содержания в их координационной сфере хлор-ионов более растворимы, что обуславливает увеличение анодного тока, а из-за стабилизирующего действия хлор-ионов на адсорбированные ионы гидроксидов обеспечивается пассивация серебра при меньших потенциалах. О том, что в этих комплексах еще остаются гидроксид-ионы указывает смещение восходящей ветви пика  $A_1$  в сторону отрицательных значений потенциалов при увеличении рН хлоридно-щелочного раствора.

Пассивация серебра за пиком  $A_1$  при малых концентрациях хлорид-ионов ( $< 0,005$ ), как и в сульфатно-щелочных растворах [5], происходит за счет перестройки электронной структуры адсорбционного комплекса и образования малорастворимых комплексов, блокирующих активные участки поверхности электрода:



В пассивном состоянии при потенциалах между пиками  $A_1$  и  $A_2$  эти смешанные комплексы, хотя и с очень малой скоростью, растворяются и распадаются на  $\text{Ag}_2\text{O}$  и  $\text{AgCl}_2^-$  или  $\text{AgCl}$ . При приближении к потенциалам восходящей ветви  $A_2$  скорость анодного процесса возрастает за счет окисления  $\text{Ag}_2\text{O}$  до  $\text{AgO}$ .

При концентрации хлорид-ионов выше  $10^{-2}$  М анодный ток достаточно большой и он плохо воспроизводим. Пик  $A_1$ , при потенциалах которого образуется  $\text{Ag}_2\text{O}$  не наблюдается. Такое анодное поведение  $\text{Ag}$ -электрода объясняется тем, что адсорбция хлорид-ионов становится значительной и образуются уже не гидроксид-хлоридные адсорб-

ционные комплексы, а чисто-хлоридные, которые хорошо растворимы и не могут обеспечить блокировку активных мест на электроде.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Хлор-ионы по сравнению с сульфат- и нитрат-ионами обладают большей активирующей способностью [3], поэтому уже крайне небольшие их концентрации приводят к ускорению анодного окисления серебра, причем процесс окисления начинается раньше, чем ионы гидроксида с серебром образуют адсорбционные комплексы. Видимо, первоначально, хлор-ионы, взаимодействуя с серебром, дают адсорбционные комплексы с невысоким содержанием в координационной сфере гидроксид-ионов, которые затем гидратируются и образуют объемные хлоридные комплексы типа  $\text{AgCl}_2^-$  и соль  $\text{AgCl}$ . Однако при этом в результате дегидратации оксид серебра  $\text{Ag}_2\text{O}$  еще не появляется.

При увеличении анодного потенциала в результате взаимодействия кислорода гидроксид-ионов с серебром электрод переходит в пассивное состояние (спад тока за пиком  $A_1$ ), которое не является глубоким и протяженным. Уже при незначительных увеличениях анодного потенциала возрастает адсорбция не только хлор-ионов, но и гидроксидов. Последнее приводит к ускорению анодного процесса на серебре, при этом образуются не только  $\text{AgCl}_2^-$  и  $\text{AgCl}$ , но и оксид  $\text{Ag}_2\text{O}$  (рис. 2). При дальнейшей анодной поляризации электрохимическое поведение серебра в присутствии хлор-ионов ничем не отличается от соответствующего поведения серебра в щелочных растворах, содержащих сульфат- и нитрат-ионы при невысоких концентрациях. Однако при более высоких концентрациях анионов-активаторов анодное поведение серебра в присутствии хлор-ионов заметно изменяется. Если в сульфатно- и нитратно-щелочных растворах при анодных потенциалах за пиком  $A_1$  серебро испытывает локальную депассивацию и подвергается травлению в виде питтингов, то в хлоридно-щелочных растворах ускорение анодного процесса, которое наблюдается при потенциалах восходящей ветви пика  $A_1$ , сразу же переходит с увеличением концентрации хлорида к весьма резкому возрастанию скорости анодного процесса без предварительной пассивации. Растворение электрода при этом происходит равномерно без язвенных или питтинговых поражений. Причиной этого, видимо, является то, что хлор-ионы, обладающие высокой адсорбционной способностью, уже при достаточно отрицательных потенциалах вытесняют из координационной сфе-

ры адсорбционных комплексов гидроксид-ионы и тем самым препятствуют наступлению анодной пассивности. Образование рыхлого осадка AgCl на поверхности электрода также не способствует резкому падению анодного тока, хотя он все же уменьшается с увеличением анодного потенциала (рис. 3), однако это явление не идет ни в какое сравнение с пассивацией в чисто-щелочном растворе. Видимо, при достаточно больших анодных потенциалах на отдельных участках поверхности электрода становится возможным образование оксидов серебра, но их недостаточно, чтобы вызвать локализацию анодного процесса.

Работа поддержана грантом РФФИ № проекта 06-03-32274-а.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Скорчеллетти В.В.* Теоретические основы коррозии металлов Л.: Химия, 1973. 263 с.
2. *Зотова Е.Е., Протасова И.В., Маршаков И.К.* // Защита металлов. 2004. Т. 40. № 2. С. 117—122.
3. *Ушакова Е.Ю., Тутукина Н.М., Маршаков И.К.* // Защита металлов. 1991. Т. 27. № 6. С. 934—939
4. *Маршаков И.К., Лесных Н.Н., Тутукина Н.М.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2007. Т. 9. № 3. С. 228—233.
5. *Маршаков И.К., Лесных Н.Н., Тутукина Н.М.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2007. Т. 9. № 3. С. 234—239.
6. *Кузнецова Т.А., Флегель Е.В., Введенский А.В.* // Защита металлов. 2002. Т. 38. № 4. С. 379—380.
7. *Dirkse T.P.* // *Electrochimica Acta*. 1980. V. 34. №5. P. 647—654.
8. *Галюс З.* Теоретические основы электрохимического анализа М.: Мир, 1974. 552 с.
9. *Savinova E.R., Kraft P., Pettinger B., Doblhofer K.* // *J. of Electroanalytical Chemistry*. 1997. V. 430. P. 47—56.
10. *Маричев В.А.* // Электрохимия. 1997. Т. 33. №9. С. 1069—1076.
11. *Маричев В.А.* // Защита металлов. 2003. Т. 30. №2. С. 125—132.
12. *Некрасов Б.В.* Основы общей химии: в 2 ч. Ч. 2. М.: Химия, 1970. 413 с.
13. *Волков А.И., Жарский И.М.* Большой химический справочник. Мн: Современная школа, 2005. 608 с.
14. *Кабанов Б.Н.* Электрохимия металлов и адсорбция М.: Наука, 1966. 222 с.