

## АДСОРБЦИЯ КИСЛОРОДА И ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗ НА ЗОЛОТЕ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ: СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ

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

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

### Обзор

Поступила в редакцию 03.11.2014 г.

**Аннотация.** Рассмотрены феноменологический, микроскопический и структурно-морфологический аспекты проблемы адсорбции атомарного кислорода, начальных стадий оксидообразования и формирования фазовых оксидов на электродах из поли- и монокристаллического золота. Анализируются данные по распределению заряда в адсорбционной системе Au — OH-с образованием моно- и бирадикальных форм кислорода. Обсуждаются диагностические возможности метода линейной вольтамперометрии. Особое внимание уделено специфике электрокаталитических реакций, обусловленной соадсорбцией реагентов и интермедиатов с атомарным кислородом. В качестве примера рассмотрены процессы адсорбции и анодного окисления аниона глицина.

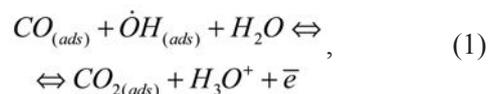
**Ключевые слова:** золото, адсорбция кислорода, фазовые оксиды золота, электрокатализ, взаимовлияние парциальных электродных реакций, водная щелочная среда, анион глицина, кинетика электроокисления, вольтамперометрия, хроноамперометрия, *in situ* FTIR-спектроскопия.

### АДСОРБИРОВАННЫЙ КИСЛОРОД И ЕГО РОЛЬ В ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ НА Au-ЭЛЕКТРОДЕ

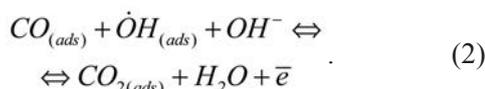
Проблема адсорбционного накопления монооксида углерода. Золото является чрезвычайно перспективным электродным материалом для проведения электрокатализа, ибо лишено ряда недостатков, присущих металлам платиновой группы. Тем не менее, электрокаталитические возможности золота раскрыты далеко не полностью.

Действительно, большинство традиционных электрокаталитических реакций идет через стадию хемосорбции исходных веществ и (или) интермедиатов. Поскольку d-орбиталь золота, обычно ответственная за хемосорбционную связь, полностью заполнена [1], то адсорбционная активность Au-электрода по атомарному водороду крайне мала [2, 3]. Поэтому при создании топливных элементов на спиртах, прежде всего на метаноле, главное внимание уделялось платине и ее сплавам [4—8]. К сожалению, анодный процесс на этих электродах с участием подавляющего большинства C<sub>1</sub>-, C<sub>2</sub>-

и C<sub>3</sub>-соединений, особенно в кислых средах, сопровождается накоплением на поверхности как линейной, так и мостиковой формы CO, являющегося электрокаталитическим ядом не только для Pt [9—24], но и Ru [20, 25, 26], Os [27], Re, Pd [26], W [26], Mo [28], а также Sn [15, 20, 26, 29, 30], In [30] и ряда иных металлов. В то же время золото проявляет завидную толерантность к адсорбционному накоплению CO, особенно в щелочных средах [4, 31—37]. Это обусловлено тем, что в отличие от платины и платиноидов, золото характеризуется широкой областью потенциалов адсорбции атомарного кислорода, прежде всего в форме монорадикала OH. Последний препятствует накоплению монооксида углерода, главным образом за счет его доокисления. Полагают [34—36], что удаление CO с поверхности золота осуществляется по механизму Ленгмюра—Хиншельвуда, причем в кислых средах реакция имеет вид:



а в щелочных:



Оба процесса, несомненно, являются много-стадийными и протекают, по мнению [34], через образование адсорбированного радикала  $\dot{C}OOH_{(ads)}$ . Отмечено [11], что на платине даже в щелочном растворе образование  $\dot{O}H_{(ads)}$  сильно заторможено, а потому процесс становится относительно заметным только при  $E \geq 0,60$  В, выступая в качестве начальной стадии анодной реакции выделения молекулярного кислорода. В то же время на золоте эти процессы заметно разнесены по потенциалам протекания, а потому адсорбированный гидроксид-радикал имеет возможность реализовать свою высокую реакционную активность, прежде всего в гетерогенных процессах электроокисления органических соединений.

*Области использования электродов из золота.* Благодаря практически полному отсутствию монооксида углерода на поверхности золота, возник серьезный интерес к его использованию в качестве анода прямого метанольного топливного элемента [32, 38—42]. Весьма перспективно использование золотых анодов и в низкотемпературных щелочных топливных элементах на основе 1,3-пропанола [43], н-пропанола [44, 45], бензилового и этилового спирта [46, 47], этиленгликоля [48], альдегидов [49, 50] и формиата [51]. Немаловажно, что для таких элементов гораздо менее выражена проблема кроссовера адсорбированного  $OH^-$  в сравнении с  $H$  [33].

С другой стороны, из-за высокой склонности к накоплению кислорода золото широко используется как катод водородно-кислородного топливного элемента [35, 52]. Уникальная химическая стойкость золота в некомплексобразующих средах делает его очень удобным электродным материалом при электроокислении гидразина [53], н-пропанола [54], глюкозы [55], этанола [56], 4-аминотиофенола [57], аскорбиновой и муравьиной кислот [58], этиламина [59], гидроксиламина [60] и аминокислот [61—65], а также ряда иных органических и неорганических соединений [66].

Помимо традиционного использования различных типов золотых электродов в амперометрических *in vivo* и *in vitro* глюкосенсорах [55, 67], а также в системах микроанализа лекарственных препаратов [68, 69], области применения золота в последние годы заметно расширились. Среди них — создание биотопливных элементов [38, 67], получение супергидрофобизированных проводя-

щих поверхностей [41], датчиков для безэнзимных амперометрических биосенсорных устройств различных типов [67, 69, 70], анодов для *in situ* рамановских спектрометров [38, 71—76] и иных фотоэлектрохимических устройств [72—75]. Реакции золота в щелочных средах в присутствии сильных комплексообразователей, прежде всего  $CN^-$ , лежат в основе технологий его экстракционного извлечения из руд [64, 77].

*Структурно- и размерно-зависимые эффекты электрокатализа на Au-электроде.* Основные электрохимические исследования выполнены на компактном поликристаллическом золоте [32, 33, 47, 48, 51, 56, 59, 60, 63—65, 77—105], но используются и пленочные электроды из электрохимически (химически) осажденного или вакуумно-распыленного золота [38, 62, 106, 107]. Для прецизионных измерений на хорошо аттестованных кристаллических поверхностях применяют различные, главным образом низкоиндексные монокристаллические грани Au (100), Au (110) и Au (111) [31, 32, 34—36, 55, 61, 108—111]. В последнее время особое внимание, в плане более полной реализации электрокаталитических возможностей, привлекают различные микро- и наноструктуры золота в форме наночастиц [52, 53, 58, 71, 112—114], а также их различных конгломератов — «цветоподобных» [37, 57, 71, 76] и «малиноподобных» [115] (по терминологии авторов), нанопроволок и нанотрубок [115]. Используются и нанопористые 3D-структуры, возникающие в ходе селективного анодного растворения серебра из Ag, Au-сплавов, полученных осаждением по методу Ленгмюра-Блоджетт [67]; перечень подобных структур и способов их синтеза постоянно увеличивается.

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 [35], 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  $CH_3OH$  и  $NH_2CH_2COOH$  на Au — нанопленках протекает с большей скоростью, чем на компактном золоте [37, 38, 58, 62, 71], однако последнее заметно устойчивей к растворению, чем его наночастицы [114].

Отмечено, что нанопористое золото каталитически более активно при электроокислении глюко-

козы [116] и электровосстановлении  $H_2O_2$  [67], чем бездефектное. Более того, в [37, 76] выявлен эффект зависимости скорости электрокаталитической реакции окисления метанола не только от размера наночастиц золота, но даже от их формы. В то же время в [51] 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 [37, 58], как и растворение самих наночастиц Au [114], идет при заметно более отрицательных потенциалах в сравнении с компактным золотом, то существование структурно- и размерно-зависимых эффектов электрокатализа на Au-электроде можно считать надежно установленным.

*Основные методы изучения электродных процессов на золоте.* Характерной особенностью проведения подобных исследований является сочетание электрохимических и спектроскопических методов, как правило, дополненное контролем состояния поверхности физическими средствами диагностики. Среди электрохимических доминирующим является метод линейной вольтамперометрии (ЛВА) с различными вариациями предварительной электрохимической подготовки поверхности, разным начальным и конечным потенциалами сканирования и изменением скорости сканирования  $v$  в широких пределах. В отдельных работах максимальное значение  $v$  достигало 50 [87], 100 [83, 117] и даже 1000 В/с [64]; последнее требовало специальной импульсной техники, осциллографической регистрации сигнала и особых методов учета токов заряжения двойного электрического слоя.

Снятию вольтамперограмм обычно предшествует этап быстрой многоциклового поляризации между потенциалами выделения водорода и кислорода, выбор которых, помимо иных факторов, зависит от рН и анионного состава среды. К примеру, для щелочных сульфатных растворов с  $c_{OH} = 0,01 \div 1,0 M$  граничные потенциалы предполяризации золота составляли  $-0,82$  и  $+0,70$  В. В исследованиях с монокристаллическими Au-электродами [92] для предотвращения процесса реконструкции грани ограничились лишь катодной предполяриза-

цией при  $E = -0,95$  В. В работах [58, 90, 96, 118] снятие вольтамперограмм сопровождалось изменением пропущенного электрического заряда, а в [61, 85, 114] — кварцевым микровзвешиванием золотого электрода.

Помимо (или вместо) ЛВА, при изучении электрокатализа и адсорбции на Au-электродах использована потенциостатическая хроноамперометрия [32, 47, 96, 98] и гальваностатическая потенциометрия [98, 102], а также проведены измерения емкости межфазной границы на фиксированной частоте [31, 93, 98]. В последние годы, однако, все большее распространение получает метод электрохимической импедансной спектроскопии (EIS) [32, 81, 89, 106, 118], 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 на золоте доминирует метод разностной нормализованной межфазной инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием сигнала (SNI FTIRS) [35, 47, 48, 55, 61, 62, 91, 108]; более употребительна аббревиатура FTIR. Весьма близок по своим физическим характеристикам метод отражательной абсорбционной ИК-спектроскопии (IRAS) [36] или поверхностно-стимулированной абсорбционной ИК-спектроскопии (SEIRAS) [111]. При этом во всех случаях абсорбционные спектры, последовательно получаемые на золоте 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 «опорном» потенциале  $E_0$ . Как правило, в качестве  $E_0$  используется потенциал, при котором адсорбционные и электрохимические процессы с участием изучаемого вещества на Au исключены. Крайне эффективным оказалось использование, наряду с неразложенным, s- и p-составляющих поляризованного света [36, 118].

Помимо FTIR, 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 металла и также использует модуляцию интенсивности оптического сигнала электродным потенциалом. Менее распространены иные опти-

ческие *in situ* методы: эллипсометрия [101], ультрафиолетовая спектроскопия (UVS) [37], рассеивание рентгеновского излучения (SXS) [35] и нормальная дифференциальная отражательная спектроскопия [60]. Ряд важных результатов, касающихся состояния межфазной границы золота с водным раствором, получен методом измерения контактного электросопротивления (CER) [53, 80, 82, 119, 120], который обладает достаточно высокой чувствительностью к адсорбции ионов и образованию первичных оксидов на IV-металлах. Крайне полезную информацию в этом плане дает использование методов *in situ* сканирующей туннельной микроскопии (STM) [110] и сканирующей электронной микроскопии (SEM) [38]. Для уточнения и детализации картины адсорбционных явлений привлекаются данные изотопного  $H^+ \leftrightarrow D^+$ -эффекта [56, 121] и квантово-химических расчетов, обычно выполняемых методами теории функционала плотности (DFT) [51, 122, 123].

Уникальными возможностями обладает метод прямого измерения межфазных напряжений с использованием *in situ* экстенсиметра, обладающего чувствительностью по удлинению тонкой золотой проволоки на уровне  $\sim 10^{-7}$  [94, 100]. Наличие линейной взаимосвязи между межфазным натяжением, отождествляемым с поверхностной свободной энергией, и относительным удлинением 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 Au-электрод (ВДЭ) [32, 33, 52, 55, 65, 124], тогда как при установлении природы промежуточных продуктов окисления, к примеру, спиртов, привлекается вращающийся дисковый Au-электрод с кольцом (ВДЭсК) [35, 59, 63].

*Особенности анодной вольтамперометрии золота в щелочных средах.* 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 корреспондирует анодной и сколь-либо детально 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 устройства регистрации тока.

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 [48, 85, 88], реже два основных пика [79, 86, 105, 118, 125], а анодные токи достаточно высоки (рис. 1).

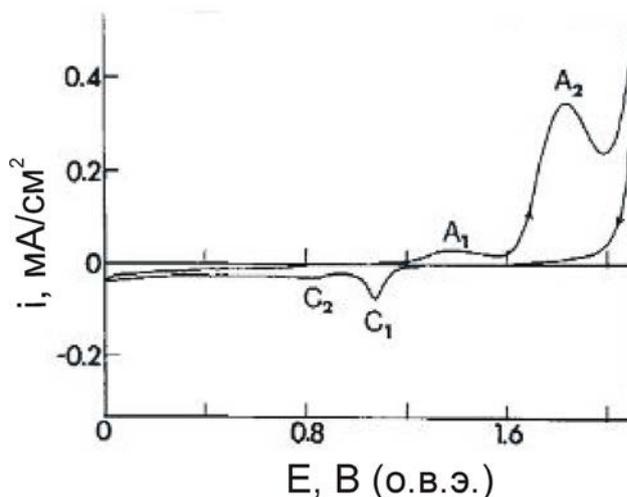


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы дискового Au-электрода, снятые при  $v=0.005$  В/с в 1.0 М NaOH; скорость вращения диска 1000 об/мин [86]

Напротив, если сканирование потенциала начинается с достаточно отрицательных значений  $E_i$  и осуществляется с высокой скоростью, то обычно фиксируется три [32, 38, 47, 55, 109], четыре [35], а иногда два-три [61, 126] или три-четыре пика [31], 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 [31], а также ее структурным состоянием: нанопленка — три пика [62], поликристаллическое компактное золото — два [125], Au (111) — три пика,  $Au_{poly}$  — два [61].

Последовательное расширение области потенциалов сканирования и, особенно, рост  $\nu$  способствует увеличению числа анодных максимумов до четырех [35, 78], пяти [87] и даже шести [90]. К примеру, в области потенциалов от  $-0.50$  до  $0.10$  В на вольтамперограмме электрода из поликристаллического золота выявляется два пика, при  $E_f = 0.37$ — $0.38$  В — три, а по мере роста  $E_f$  до  $0.64$  В — уже четыре; слабый пятый пик проявляется лишь при очень высокой скорости сканирования [87] (рис. 2).

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  $\nu$  и  $c_{OH^-}$  на максимальный пиковый ток  $i_a^m$  и потенциал максимума  $E_a^m$ , что позволяет определить четыре важных диагностических критерия:  $\partial \lg i_a^m / \partial \lg \nu$ ;  $\partial \lg i_a^m / \partial \lg c_{OH^-}$ ;  $\partial E_a^m / \partial \lg \nu$  и  $\partial E_a^m / \partial \lg c_{OH^-}$ . Из их сопоставления с теоретическими значениями, обычно получаемыми методом альтернативно-кинетического моделирования, 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 далеко не всех выделенных пиков на  $i$ ,  $E(t)$ -зависимости и зачастую ограничены анализом роли лишь одного экспериментального параметра. Так, в [86] внимание сосредоточено на узкой области потенциалов, предшествующих началу процесса выделения кислорода. На анодной вольтамперограмме  $Au_{poly}$  — ВДЭ в  $1.0$  М NaOH выявлено два основных пика, при этом  $i_{Ia}^m \sim \nu$ , а  $i_{IIa}^m \sim \nu^{1/2}$ , но лишь при достаточно высоких скоростях сканирования. Влияние  $\nu$  на  $E_{Ia}^m$  не обсуждается, но  $dE_{IIa}^m / d \lg \nu \leq 0$ . Параметр  $\partial E_{IIa}^m / \partial \lg c_{OH^-} \approx 0$ ; 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 [84] выделили уже по три пика, как на анодной, так и на катодной ветви вольтамперограммы, при этом все три пиковых анодных тока пропорциональны  $\nu$ . Данные о роли  $c_{OH^-}$  отсутствуют, как и о влиянии  $\nu$  на  $E_{IIa}^m$  и  $E_{IIIa}^m$ , но параметр  $\partial E_{IIIa}^m / \partial \lg \nu > 0$ . 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 [84] 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 AuOH/Au(OH)<sub>2</sub>.

В области потенциалов, предшествующей образованию фазовых оксидов золота, в работе [92] также выявлено три анодных пика, но лишь при  $\nu > 1$  В/с. Установлено, что токи  $i_{Ia}^m$ ,  $i_{IIa}^m$  и  $i_{IIIa}^m$  пропорциональны  $\nu$ , параметр  $dE_{Ia}^m / d \lg \nu = 0,053$  В, а  $E_{Ia}^m$  и  $E_{IIIa}^m$  не зависят от скорости сканирования потенциала. Следуя [127], 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  $dE_a^m / d \lg c_{OH^-} = -0.061(I_a)$ ;  $-0.058(II_a)$  и  $-0.082$  В ( $III_a$ ), при этом сами зависимости  $E_a^m$  от  $\lg c_{OH^-}$  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  $Au - OH_{(ads)}$ . 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 Au(100), Au(110) и Au(111), примерно в равном соотношении представленных на поверхности поликристаллического электрода, либо различием в адсорбционных позициях  $OH^-$  на этих гранях.

Три достаточно четких, предположительно адсорбционных, пика в т. н. «двойнослойной» области потенциалов обнаружены и на анодных вольтамперограммах в системе  $Au_{poly} | OH^-, H_2O$  при  $\nu = 0.02$  В/с [32], причем для всех пиков  $Q_a^m / Q_c^m = 1$ .

В [92] показано, что появлению какого-то фазового оксида золота при  $E > 0,55$  В на  $Au_{poly}$  в  $1,0$  М KOH отвечает лишь четвертый пик  $IV_a$ , однако теперь  $i_{IVa} \sim \nu^{1/2}$ , указывая на важную роль диффузионных процессов. Заметим, что вплоть до  $E \leq 0.95$  В каких-либо следов анодного растворения золота даже за 29 часов непрерывной поляризации в [92] не обнаружено.

Вывод о существенной роли эффекта кристаллографической ориентации подложки сделан в [31] в ходе изучения адсорбции  $OH^-$  на Au (111), Au (311) и Au (100). Даже при  $\nu = 0.05$  В/с выявлено по два-три пика тока на анодных ветвях вольтамперограммы, причем для всех пиков  $d \lg i_a^m / d \lg c_{OH^-} > 0$ ,

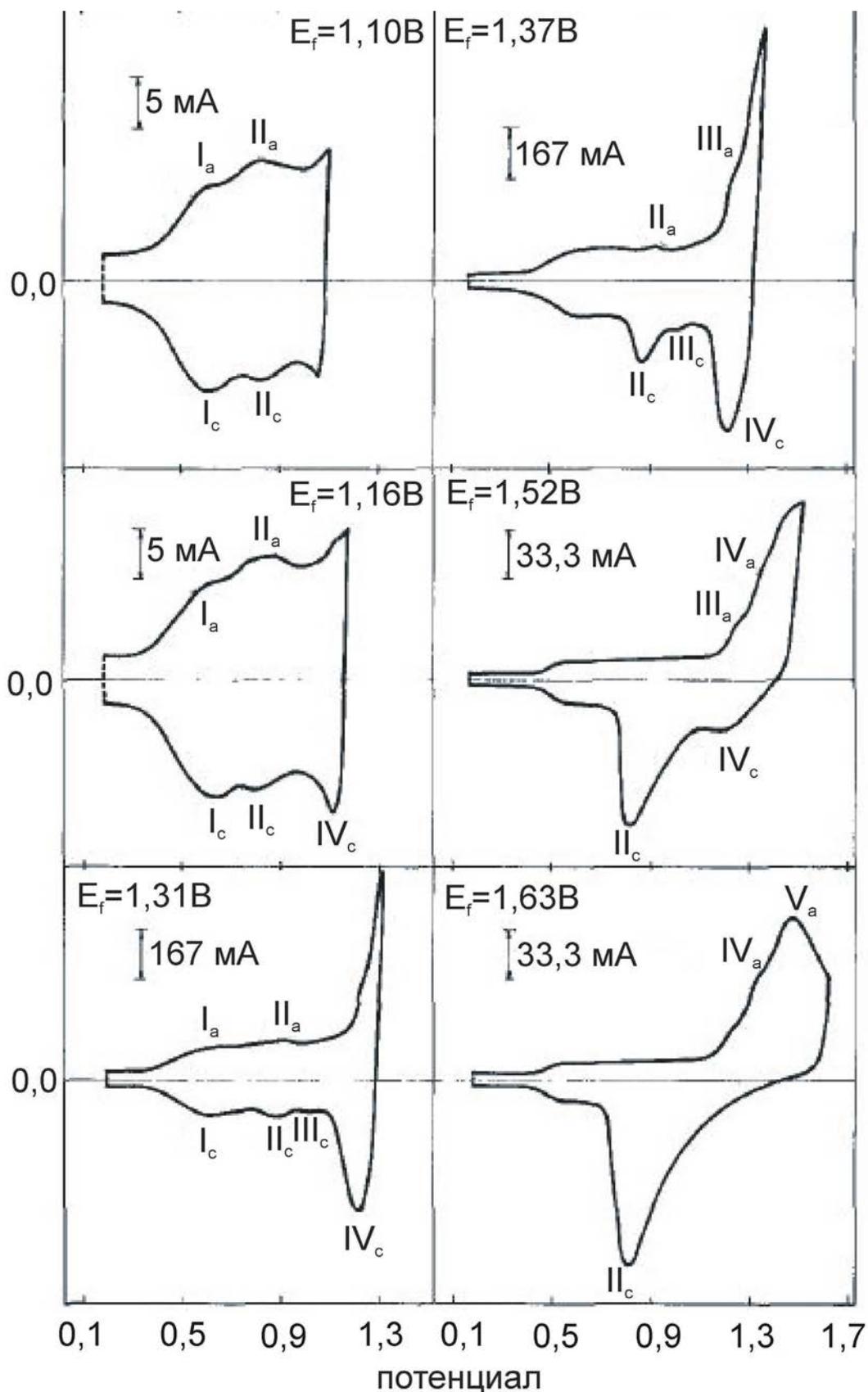


Рис. 2. Циклические ВАГ на золоте, полученные в растворе 1 М NaOH + 0.1 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при различном конечном потенциале ( $E_f$ ) и  $\nu = 50$  В/с [87]

а  $dE_a^m / d \lg c_{OH^-} < 0$ . Тот факт, что не только число максимумов тока, но и их положение на различных монокристаллических гранях различаются, не позволяет, в отличие от [92], 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  $Au_{\text{hлк}}|OH^-(H_2O)$  в [31] не получены. Здесь следует подчеркнуть, что авторы [55], основываясь на данных вольтамперметрических измерений на  $Au(100)$ ,  $Au(110)$  и  $Au(111)$ -электродах в фосфатном буферном растворе, 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 [35] в ходе измерений на  $Au(111)$ -электроде: вольтамперограммы золота как в щелочной (0.5 М КОН), так и в кислой среде (0.5 М  $HClO_4$ ) содержат по четыре основных пика, расположенных схожим образом друг относительно друга. Тем не менее,  $i, E(t)$ -кривые для щелочной среды расположены примерно на 0.90 В отрицательнее, чем в кислом растворе. Это заметно превышает разницу в равновесных потенциалах различных электродных процессов с участием кислорода (0.68 В) 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  $H_2O$ .

### АДСОРБЦИЯ КИСЛОРОДА НА ЗОЛОТЕ: РОЛЬ ПОТЕНЦИАЛА, pH И СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ

*Источник и формы адсорбированного на золоте кислорода. Хотя золото считается достаточно слабым адсорбентом, наличие на его поверхности*

в щелочных, нейтральных и даже кислых водных средах адсорбционных, а также субмонослойных и полислоиных соединений кислорода, играющих важную, а возможно и ключевую, роль в электрокаталитических реакциях на Au-электроде, установлено давно. Уже в ранних работах [128, 129] указывалось на многообразие форм кислорода, адсорбированного золотом. При этом в [83, 117] методом коротких треугольных и трапецеидальных импульсов достаточно 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 [78, 82, 86, 87, 93, 96—101, 103, 126]. Весьма детально этот вопрос рассматривался в цикле работ [81, 130, 131], в которых показано, что хемосорбционная активность  $OH^-$ -иона на золоте даже выше, чем  $Cl^-$ -ионов [117, 132] и гораздо более выражена, чем у  $ClO_4^-$ -ионов [85]. Для базисных граней монокристалла Au это подтверждено также DFT-расчетами [123]. Тем не менее, в отдельных работах  $OH^-$ -ион считается поверхностно инактивным на золоте [133], подобно ртути [134].

Область потенциалов специфической адсорбции  $OH^-$  на Au достаточно широкая:  $-0.166 \div 0.594$  В [118],  $-0.60 \div 0.60$  В [93],  $-0.55 \div 0.45$  В [101] и  $> -0.60$  В [80], а по данным [91] 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 pH. Так, в щелочных средах значения  $E_{q=0}$  составляют  $-0.60$  [135, 136],  $-0.42$  [132],  $-0.25$  [93],  $-0.10$  [95],  $-0.20$  [94],  $-0.50$  [59] и  $-0.35$  В [122]; в близких к нейтральным —  $0.09$  В [94], а в кислых —  $0.25$  [137], и  $0.30$  В [95].

Данные о зависимости  $E_{q=0}$  золота от pH довольно противоречивы. Так, пока поверхность золота не покрыта фазовым оксидом, значение  $dE_{q=0} / dpH \approx 0$  в области pH  $0 \div 14$  [31]. Однако в [99] 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 [93].

Тот факт, что значения  $E_{q=0}$ , измеренные в [94] на Au в водных растворах KOH 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.

Отдельным, чрезвычайно важным и мало изученным вопросом в электрохимии золота является состояние воды на поверхности электрода. Согласно [120], потенциал адсорбции  $H_2O$  в нейтральных средах на Au наиболее положителен среди IV-металлов и составляет  $\sim -0.60$  В в сравнении с  $-1.10$  В для Ag и  $-1.10 \div -1.20$  В для Cu. Последнее согласуется с приведенным в [131] рядом гидрофильности:  $Cu > Ag > Au$ , хотя, по мнению [119], данный вопрос далеко не столь ясен. Ряд авторов [85, 118, 138—140] полагает, что при малых pH адсорбция воды на золоте носит диссоциативный характер, но сопровождается образованием адсорбированного радикала  $\dot{OH}$ , а не аниона гидроксила:



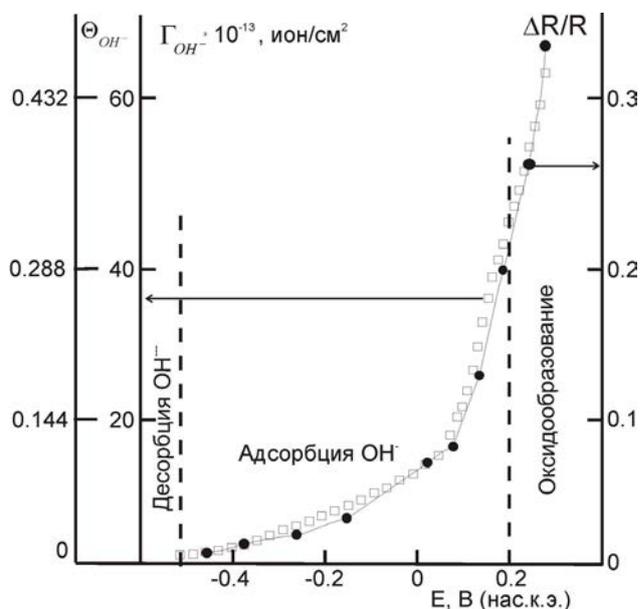
Более того, согласно [85], имеет место даже «подползание» атомарного кислорода под верхний слой атомов золота (т. н. *plane exchange reaction*), впервые предложенное в [141]. Однако по данным прецизионных спектроскопических SEIRAS-измерений, диссоциативного распада воды в кислом сульфатном растворе не 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 [120], в нейтральных и щелочных растворах диссоциация молекул воды при их адсорбции на золоте не протекает. Это позволяет предположить постоянство ее химического потенциала на поверхности и принять условие  $\Gamma_{H_2O} = 0$  (здесь  $\Gamma$  — относительный Гиббсов избыток), дающее возможность четкой термодинамической трактовки адсорбционных измерений на Au-электроде [142]. Вывод о недиссоциативной ад-

сорбции воды на низкоиндексных гранях золота подтверждается также квантово-химическими расчетами [123]. Все это позволяет считать именно  $OH^-$ -ион, а не молекулу  $H_2O$ , основным источником адсорбированного на золоте кислорода в щелочном растворе.

*Влияние потенциала и концентрации щелочного раствора на адсорбцию атомарного кислорода.* Имеющиеся в литературе немногочисленные данные свидетельствуют: заполнение поверхности как поли- [53, 96, 100], так и монокристаллического золота (грань Au(111) — [118]) кислородом в целом увеличивается с ростом потенциала, но не монотонно. В области адсорбции атомарного кислорода степень заполнения растет довольно медленно, и лишь с началом оксидообразования начинает резко возрастать. Эти данные характерны не только для щелочных сред [53, 96, 118], но и для кислых [52, 78, 119].

На рис. 3 приведены, как наиболее показательные, результаты кулонометрического определения адсорбции кислорода на Au(111)-электроде в  $0.1$  М  $KClO_4 + 5.6 \cdot 10^{-3}$  М KOH. Значения  $\Theta_{OH^-}$  получены делением  $\Gamma_{OH^-}$  на поверхностную концентрацию атомов золота на (111)-грани, равную  $1.39 \cdot 10^{15}$  атом/см<sup>2</sup>; последнее справедливо лишь в предположении об одноцентровой адсорбционной связи между атомами кислорода и золота.



**Рис. 3.** Относительный поверхностный избыток  $OH^-$ -ионов, степень заполнения ими поверхности Au(111)-электрода и интегральная интенсивность колебаний O — H связи в адсорбированном монадикале  $\dot{OH}$  в спектральной области  $2200\text{—}3000$  см<sup>-1</sup> [118].

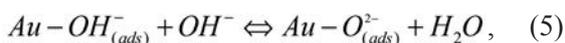
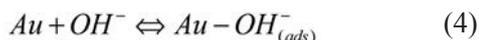
Видно, что в области потенциалов адсорбции  $\text{OH}^-$  максимальные заполнения поверхности не превышают 30%, причем результаты прямой оценки заполнения из данных адсорбционной ИК-спектроскопии прекрасно согласуются с полученными электрохимически, подтверждая сам факт хемосорбции кислорода.

Рост концентрации  $\text{OH}^-$  в растворе приводит, естественно, к увеличению равновесного заполнения поверхности  $\text{Au}$ -электрода; соответствующие данные, полученные в [53] методом измерения контактного электросопротивления, отражены на рис. 4.

При всех концентрациях  $\text{OH}^-$  рост  $E$  приводит к увеличению  $\Theta_{\text{OH}^-}$ , при этом значения заполнений невелики и вполне согласуются с приведенными в [118]. 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.

Более детальная обработка данных  $\Theta_{\text{OH}^-}$ ,  $c_{\text{OH}^-}$ -измерений в [53] не проведена, и в целом вопрос о природе феноменологической изотермы адсорбции  $\text{OH}^-$  на золоте остается практически открытым. Привлечение изотермы Парсонса для интерпретации результатов адсорбционных измерений в системе  $\text{Au}(111)|\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})$  [118] и Фрумкина — при обсуждении процесса электроокисления 1,3-пропандиола в щелочной среде фактически дано без какого-либо обоснования.

Кинетике адсорбционного накопления кислорода на золоте посвящены работы [81, 118], 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 [81] рассмотрена адсорбция именно ионов  $\text{OH}^-$  из щелочной среды по предположительной схеме:



тогда как в работе [118], выполненной в растворах хлорной и серной кислот, исходят из возможности практически полного переноса заряда при адсорбции воды с образованием радикальных форм адсорбированного кислорода —  $\dot{\text{O}}\text{H}_{(ads)}$  и  $\dot{\text{O}}_{(ads)}$ . Тем не менее, авторы обеих работ приходят к заключе-

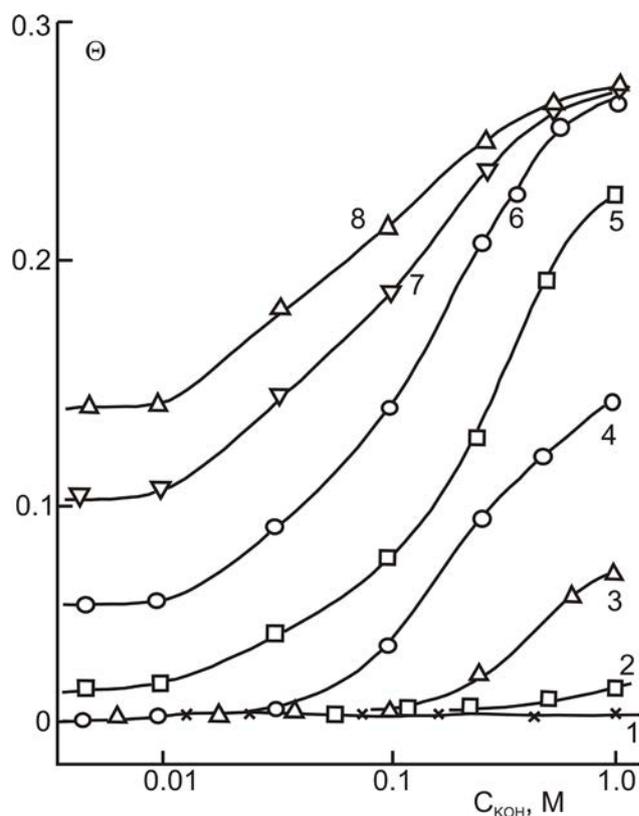
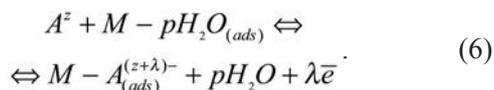


Рис. 4. Равновесные изотермы адсорбции  $\text{OH}^-$  ионов на  $\text{Au}_{\text{poly}}$  из растворов 0.005—1.0 М  $\text{KOH}$  (на фоне 0.05 М  $\text{KClO}_4$ ) при  $E = -1.0$  (1),  $-0.8$  (2),  $-0.6$  (3),  $-0.4$  (4),  $-0.2$  (5),  $0.0$  (6),  $0.2$  (7) и  $0.4$  В (8) [53]

нию, что вторая адсорбционная стадия гораздо более медленная, чем первая, которую можно рассматривать как квазиравновесную. Вклад жидкофазно-диффузионных ограничений по иону  $\text{OH}^-$ , согласно [81], весьма невелик.

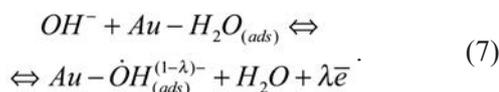
Распределение заряда в адсорбционной системе  $\text{Au} - \text{OH}^-$ : образование моно- и бирадикальных форм кислорода или субмонослойное окисление золота? Считается [143—147], что специфическая адсорбция иона  $A^z$  на металле  $M$  в водной среде протекает с вытеснением одной или нескольких молекул воды, сопровождается потерей гидратной оболочки иона и электронным обменом, приводящим к образованию хемосорбционной связи по схеме [146]:



Здесь  $p$  — число молекул воды, вытесняемых ионом в ходе адсорбции; для небольших анионов ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  и т. д.) значение  $p=1$ . Коэффициент переноса заряда при адсорбции  $\lambda$  представляет разность между зарядом иона в адсорбированном

состоянии и в растворе. При сугубо электростатическом характере адсорбции  $\lambda=0$  и равновесие (6) достигается очень быстро, за доли миллисекунды, однако образование ковалентной связи с  $\lambda=1$  может осуществляться гораздо медленнее.

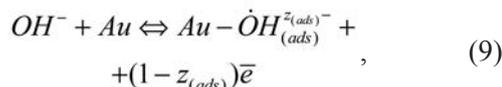
Применительно к специфической адсорбции  $\text{OH}^-$  на золоте реакция (6) должна быть переписана следующим образом:



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



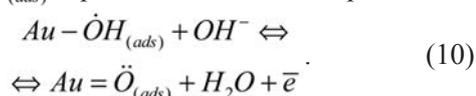
либо использована эквивалентная форма записи:



где  $z_{(\text{ads})} = 1 - \lambda$  — заряд адсорбированного аниона  $\text{OH}^-$ . Таким образом, образование  $\dot{\text{O}}\text{H}_{(\text{ads})}^{(1-\lambda)-}$  (или  $\dot{\text{O}}\text{H}_{(\text{ads})}^{(1-\lambda)-}$ ) является отправной точкой практически всех исследований [98, 117, 118, 126, 148, 149], посвященных адсорбции кислорода и электрохимическим процессам на Au-электроде.

С физической точки зрения существование ион — радикальной частицы типа  $\dot{\text{O}}\text{H}_{(\text{ads})}^{(1-\lambda)-}$  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  $6s$  — АО для Au и гибридных  $sp^3$  — АО для  $\text{OH}^-$  [126]. При этом, в зависимости от особенностей кристаллографического строения поверхности, такая хемосорбционная связь может быть трехкратно — (Au (111)) или четырехкратно координированной (Au (100), Au (110)) в ходе размещения атома кислорода в hollow — позицию [123, 126, 150].

В [89, 96, 98, 117, 118] обсуждается и возможность образования адсорбированного бирадикала кислорода  $\ddot{\text{O}}_{(\text{ads})}$ , 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 монорадикальной или бирадикальной формой адсорбированных частиц  $\text{OH}$  и  $\text{O}$ ), широко используется запись фактически этих же состояний как адсорбционного гидроксида —  $(\text{AuOH})_{(\text{ads})}$  и адсорбционного оксида золота —  $(\text{AuO})_{(\text{ads})}$  [4, 61, 91, 92, 96, 118, 126, 148, 149]. 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  $\text{OH}^-$ , 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 [56], 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 [123] показано, что, по крайней мере, на электрически незаряженных базисных гранях золота, т. е. при  $E_{q=0}$ , адсорбция  $\text{OH}^-$  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  $\text{OH}^-$  на золоте, а именно степень переноса заряда с аниона на металл  $\lambda$ , не может быть определена каким-либо прямым экспериментальным методом [53]. Микроскопические расчеты в рамках малликовенского анализа заселенностей [123] 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, проведенная в [80] методом CER, указывает, что в системе  $\text{Au}_{\text{poly}}|\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$  величина  $\lambda$  невелика.

В связи с попытками количественного определения  $\lambda$  большой интерес представляет т. н. электросорбционная валентность иона  $f$ , характеризующая равновесие реакции (6) для идеально-полярных и обратимых электродов [146, 147]:

$$f = -\frac{1}{F} \left( \frac{\partial q_M}{\partial \Gamma_{(\text{ads})}} \right) \Big|_E \quad (12)$$

Здесь  $q_M$  — удельный заряд поверхности металла, а  $\Gamma_{(ads)}$  — относительный, по воде, избыток адсорбата, примерно равный его поверхностной концентрации; сам термин введен в [101]. Электросорбционная валентность  $OH^-$ , согласно (12), определяется как число электронов, переходящих через границу раздела металла с водным раствором при адсорбции одного гидроксил-иона в условиях постоянства потенциала. Значение  $f$ , подобно  $\lambda$ , способно изменяться от 0 до 1. Авторами [147] предложена модель, связывающая величину  $f_N$  (при потенциале нулевого заряда поверхности) с  $\lambda$  и некоторыми микроскопическими характеристиками водных адсорбционных систем. Для однозарядных ионов, в частности:

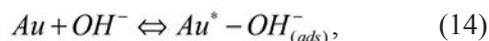
$$f_N \approx -\lambda(1-g) + g, \quad (13)$$

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  $Au(111)|OH^-, H_2O$  служит работа [118]. В целом различия между  $f_N$  и  $\lambda$  невелики и, главным образом, определяются разницей в электроотрицательностях (по Полингу [151]) металла и адсорбированного иона [137, 147]. Переход от  $|f|$  к  $\lambda$  является крайне сложной задачей, более детально рассматриваемой в [142, 152—155]. Поэтому приведем лишь достаточно надежные данные [118] 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 [118], идет с  $OH^-$  на  $Au$ , то значение дипольного момента  $\mu_{OH^- - Au}$  отрицательно и составляет  $0.734D$ .

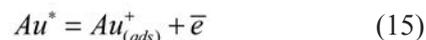
В связи с вышеизложенным, рассмотрим вкратце, применительно к золоту, практически не решенный экспериментально вопрос о полярности хемосорбционной связи металл-адсорбат. Как отмечено в обзоре [153], не равное нулю значение  $f$ , а значит и  $\lambda$ , может с полным правом отражать как полный (или 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 [156], в газовой фазе степень переноса заряда именно с металла на адсорбат повышается в ряду  $F > Cl > Br$ . Тем не менее, для водной среды характерна уже обратная закономерность и электронная плотность перетекает с адсорбата на металл [157]. Здесь следует упомянуть цикл исследований [38, 78, 86, 88, 89, 149], в которых развивается так называемая «начальная гидроксид/адатомная медиаторная модель» (ИНОАМ) адсорбции кислорода на золоте. Авторы полагают, что образование стабильной радикальной ( $\dot{O}H$ ) или ион-радикальной ( $\dot{O}H^{(1-\lambda)}$ ) формы кислорода на поверхности  $Au$  невозможно из-за их чрезвычайно высокой электрохимической активности: расчетные значения  $E_{H_2O/\dot{O}H}^0 = 2.85$  В [158] и  $E_{H_2O/\dot{O}H}^0 = 2.82$  В [159]. Альтернативным считается появление, даже при очень отрицательных потенциалах, слабо координированных, а потому чрезвычайно активных в химическом отношении частиц  $Au^*$  (в ряде работ используется термин ад-атом) по схеме:

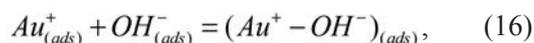


а процесс рассматривается как предмонослойное окисление золота.

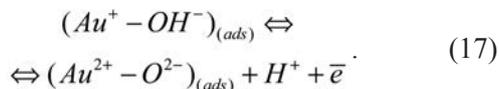
Продукт электрохимического окисления  $Au^*$ :



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



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



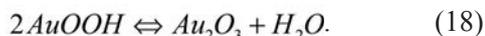
В ряде иных работ данной серии для тех же соединений используется обозначение  $AuOH_{(ads)}$  и  $AuO_{(ads)}$ , или просто  $AuOH$  и  $AuO$ . Тем не менее, в обоих случаях речь идет именно о кислородных 2D-соединениях золота. Развиваемые представления привлекались, в частности, в [37, 66] при изучении 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  $\dot{O}H$ , 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.

**Фазовые оксиды золота.** 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. Как правило, информация о химическом строении и структуре этих фаз 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) обычно рассматривается  $Au_2O_3$  [91, 96, 101, 107, 118], реже  $Au(OH)_3$  [87, 88, 96]. Имеются также упоминания об образовании метастабильной фазы  $AuOOH$ , со временем переходящей в устойчивый оксид Au (III) по реакции [96, 98]:



В ряде работ также отмечено, правда, без сколько-либо детального обоснования, наличие 3D-фазы  $AuO$  [96, 160—162], хотя чаще авторы ограничиваются указанием на появление каких-то иных, помимо  $Au_2O_3$ , оксидных фаз золота [53, 60, 61, 100, 107, 110]. В [89, 108] установлено сложное, двухслойное строение оксида Au (III), а в [77, 87] упоминается о возможности его химического растворения в сильно щелочных средах с образованием аурагов  $H_2AuO_3^-$  и  $HAuO_3^{2-}$ .

В [118] показано, что в щелочной среде формирование оксидной фазы  $Au_2O_3$  на Au (111) начинается, лишь когда  $E > 0.60$  В, а  $\Theta_{OH^-} > 0,33$ . В 1 М  $H_2SO_4$  появление достаточно толстого слоя оксида Au (III) при  $E > 1.95$  В приводит к резкому изменению параметров  $\Delta$  и  $\psi$  эллипсометрии, тогда как при более низких потенциалах, начиная с  $-0.55$  В, фиксируется лишь медленное, почти монотонное увеличение обоих параметров, связанное с адсорбционными процессами [101]. В щелочном растворе данные *in situ* эллипсометрии поверхности Au-электрода указывают на адсорбцию кислорода в диапазоне  $E = -0.60 \div 0.40$  В; оксидообразование начинается при  $E \geq 0.40$  В.

Результаты сканирующей *in situ* туннельной микроскопии поверхности Au(111)-электрода [154, 157–160] в 0.1 М  $HClO_4$  свидетельствуют об отсутствии в области потенциалов адсорбции  $OH^-$  (с образованием  $\dot{O}H_{(ads)}$ , а возможно и двумерной фазы  $AuOH$ ) морфологических изменений поверхности. Однако при  $E \geq 0.70$  В, когда скорее всего, начинается образование 2D-фазы  $AuO$ , возникает шероховатость поверхности металла, отвечающая террасной структуре с высотой наноатомной ступени  $\sim 0.08$  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.

Несмотря на разноречивость данных *in situ* FTIR-спектроскопии межфазной границы золота с водными растворами, они все же могут быть структурированы по группам частот. Результат такой обработки отражен в табл. 1. Отдельные линии или полосы в интервале волновых чисел  $3700 \div 2200$   $cm^{-1}$  (поз. 1—6), по мнению авторов, относятся к O—H связи в анионе гидроксила, либо радикала  $\dot{O}H$ . 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  $\nu = 3000—2000$   $cm^{-1}$  (поз. 7) и  $\nu = 1200—950$   $cm^{-1}$  (поз. 18); их интенсивность меняется с  $E$ .

В интервале волновых чисел  $1651—1600$   $cm^{-1}$  (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; роль потенциала не была изучена.

Особо интересные данные приведены в работе [118], 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.

**Таблица 1.** Данные FTIR- и SERS-измерений на Au-электроде в щелочных средах

№	Интервал $\nu$ , $\text{см}^{-1}$	Влияние потенциала	Отнесение	Источник
1	3700 ÷ 3600	есть	$(O-H)_{(ads)}$	91
2	3700 ÷ 3000	отсутствует	$(O-H)_{(aq)}^-$	79
3	3505 ÷ 3480	нет данных	$(O-H)^-; \begin{matrix} ads-? \\ aq-? \end{matrix}$	163
4	3500	есть	$(O-H)_{(ads)}$	76
5	3100 ÷ 2600	отсутствует	$(O-H)_{(aq)}^-$	118
6	3000 ÷ 2200	нет данных	$OH^- \dots H_2O$	118
7	3000 ÷ 2000	есть	$Au_2O_3$ (phase)	91
8	2200	нет данных	$Au-OH$	91
9	1618	нет данных	$(H_2O)_{(aq)}$	118
10	1620 ÷ 1600	нет данных	$(H_2O)_{(aq)}$	164
11	1635	нет данных	$(H_2O)_{(ads)}$	118
12	1650	нет данных	$(O-H)_{(ads)}$ $(Au-OH)_{(ads)}$	91
13	1640	нет данных	$H_2O \begin{matrix} ads-? \\ aq-? \end{matrix}$	47
14	1651 ÷ 1615	нет данных	$H_2O \begin{matrix} ads-? \\ aq-? \end{matrix}$	163
15	1650	есть	$H_2O \begin{matrix} ads-? \\ aq-? \end{matrix}$	76
16	1750 ÷ 1500	есть	$Au-OH_{(ads)}$	91
17	1200	есть	$Au-O_{(ads)}$	91
18	1200 ÷ 950	есть	$Au_2O_3$ (phase)	91
19	630	есть	$Au_2O_3$ (phase)	79
20	635	есть	$Au(OH)_3$ (phase)	79
21	560	нет данных	$Au-OH \begin{matrix} ads-? \\ phas-? \end{matrix}$	79
22	430 ÷ 400	есть	$(O-H)_{(ads)}$	79
23	490 ÷ 420	нет данных	$(O-H)_{(ads)}$	105

16) и  $1200\text{ см}^{-1}$  (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 [91] 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), но ее основное преимущество — отсутствие перекрывания 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  $\text{H}_2\text{O}$ . То же, по всей видимости, относится и к  $\text{OH}^-$ ; большая ширина соответствующей полосы не позволяет, к сожалению, сделать более определенных выводов.

### СПЕЦИФИКА ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ НА ЗОЛОТЕ В ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ

*Соадсорбция реагента и различных форм атомарного кислорода.* Главная особенность изучения различных электродных реакций на поверхности Au-электрода связана с перекрыванием областей потенциалов протекания собственно целевой реакции и адсорбции  $\text{OH}^-$ -ионов с образованием  $\dot{\text{O}}\text{H}_{(\text{ads})}$  (и/или) фазовых оксидов золота. Соответственно как катодные, так и анодные электрокаталитические реакции на золоте, а также любые иные процессы с участием различных форм адсорбированного кислорода, в принципе не могут быть взаимонезависимыми. Они кинетически, а, возможно, и термодинамически сопряжены. К примеру, частицы  $\text{OH}^-_{(\text{ads})}$  или  $\dot{\text{O}}\text{H}_{(\text{ads})}$ , по мнению [37, 52, 108, 113, 122, 126, 165] являются прекурсорами в катодных реакциях  $\text{O}_2 \rightarrow \text{OH}^-$  и  $\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ , а анодные процессы окисления различных веществ протекают с непосредственным участием  $\text{OH}^-_{(\text{ads})}$ ,  $\dot{\text{O}}\text{H}_{(\text{ads})}$  или  $\dot{\text{O}}\text{H}^{(1-\lambda)-}_{(\text{ads})}$  [4, 32, 33—36, 38, 47, 51—61, 64—66, 77, 104, 105, 108, 124, 166].

В абсолютном большинстве случаев адсорбированный кислород ускоряет электродный процесс, тогда как появление фазовых оксидов золота, напротив, приводит к его подавлению. Данные о благоприятном кинетическом влиянии оксидов золота

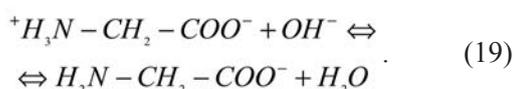
единичны и касаются лишь анодных реакций типа  $\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2$  [170 124] и  $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$  [33]. Детальные исследования в этом направлении практически не проводились.

Как правило, участие  $\dot{\text{O}}\text{H}_{(\text{ads})}$  в электрокаталитическом превращении реагента рассматривается в рамках модели Ленгмюра-Хиншельвуда [35, 51, 54, 56]; применительно к электроокислению СО это реакция (2). Данная стадия, как отмечено в обзоре [4], зачастую является лимитирующей, причем сопровождается разрывом С-Н связи на  $\alpha$ -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 [35, 55]. При этом даже в [43], где дается наиболее четкое и 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  $\dot{\text{O}}\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  и продукту их взаимодействия фактически вводится произвольно, как и данные о лимитирующей стадии. Заметим, что анализ величин тафелевых наклонов приводит к физически крайне маловероятной величине фактора симметрии потенциального барьера адсорбции, равной 0.20. Все это указывает на необходимость альтернативно-кинетического рассмотрения многостадийной схемы электрокаталитического процесса с взаимодействием реагента и атомарного кислорода в адсорбционном слое. Исключение из подобного анализа процессов с участием частиц типа  $\dot{\text{O}}\text{H}$  (или  $\dot{\text{O}}\text{H}^{(1-\lambda)-}$ ) путем формального вычитания фонового тока из суммарной поляризационной кривой, скорее всего, вообще недопустимо.

*Адсорбция аниона глицина на золоте.* Моноаминокислоты — это производные карбоновых кислот с замещенным на аминогруппу одним из атомов водорода в углеродной цепи [167, 168]. Аминогруппа большинства аминокислот находит-

ся в  $\alpha$ -положении по отношению к карбоксильной —  $R-CH(NH_2)-COOH$ , при этом группа  $R$  может быть неполярной или полярной, отрицательно или положительно заряженной [169, 170]. Глицин (Gly) представляет собой соединение, в котором роль  $R$  выполняет водород. Особенностью конфигурации молекулы глицина является то, что атом азота выведен из плоскости расположения карбоксильной группы и атома углерода на 4.36 нм. В нейтральной водной среде глицин присутствует, главным образом, в форме цвиттер-иона, а в щелочной — в виде аниона  $Gly^-$ , являющегося продуктом депротонирования заряженной аминогруппы [171, 172]:



С учетом значений констант диссоциации и уравнения материального баланса в [173] рассчитано соотношение между ионными формами глицина в растворе при различных значениях pH.

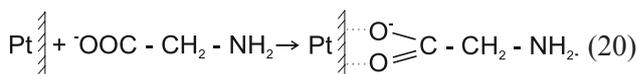
Спецификой адсорбционных и электродных процессов с участием  $Gly^-$  и  $OH^-$  на золоте является не только перекрывание областей потенциалов их протекания, но и возможность анодного окисления Au, а потому все эти реакции не являются независимыми. Комплексное изучение процессов, протекающих в системах  $Au|OH^-$ ,  $H_2O$  и  $Au|Gly^-$ ,  $OH^-$ ,  $H_2O$  в широкой области потенциалов, необходимо не только для уточнения их маршрута и установления кинетики, но и актуально в целом для электрохимии сопряженных электродных реакций. Кроме того, данные о закономерностях адсорбции и кинетике Red, Ox-превращений аминокислот на золоте в водных средах весьма востребованы при создании сенсорных устройств, ферментных датчиков, биосовместимых материалов и биотопливных элементов.

Как и для других органических соединений, основных задач при изучении адсорбции моноаминокислот несколько. Среди них — установление самого факта адсорбции, выявление ее диссоциативного или недиссоциативного характера, определение типа равновесной изотермы, оценка числа адсорбционных центров, занимаемых частицей адсорбата, выявление основных продуктов диссоциативной хемосорбции, установление кинетики адсорбционного процесса, а также определение параметров, количественно характеризующих кинетику накопления и само адсорбционное равновесие.

Сложность поставленных задач далеко не равнозначна, а применительно к адсорбции глици-

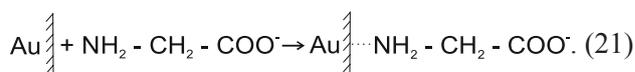
на и его основных ионных форм некоторые из этих задач вообще не ставились. Поскольку число проведенных исследований в целом невелико, рассмотрим результаты, полученные при изучении адсорбции глицина не только на золотом, но и на платиновом электроде.

Хотя в [174] отмечено, что глицин не проявляет поверхностной активности к платине в интервале pH 3—12, в [175—177] установлено, что он адсорбируется на поликристаллическом Pt-электроде, причем как в кислом, так и щелочном растворе. Согласно [175, 176], 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 двухцентрковой, по мнению [177] является уже недиссоциативной:



Характер адсорбции  $Gly^-$  на Pt, как оказалось, сильно зависит от потенциала электрода: при  $E = -0.22$  В адсорбция диссоциативна, тогда как при  $E = 0.04$  В распада иона на фрагменты уже не происходит; данный результат не получил в [179] какого-либо объяснения.

По мнению авторов [180], переход к Au-электроду радикально меняет механизм адсорбции аниона глицина. Его взаимодействие с поверхностью теперь является одноцентровым и осуществляется посредством атома азота аминогруппы, а не атомов кислорода карбоксильной группы:



В случае золота ситуация с доминирующей адсорбционной позицией  $Gly^-$ , по данным [105], не столь однозначна. Авторы анализируют три возможных конфигурации, отраженные на рис. 5. Для всех предполагается двухцентровый характер адсорбции, которая считается диссоциативной. Конфигурация (а) предложена в [181, 182] на основе данных FTIR-измерений. Аналогичную модель используют и в [64] при изучении адсорбции анионов глицина и глицилглицина на  $Au_{poly}$  в фосфатном буфере с pH=12. Модель (б) вводится в [183] по результатам радиохимического анализа, а конфигурация (в) рассматривается в [105] как

наиболее вероятная и является результатом совместного анализа электрохимических и спектроскопических результатов. Хемосорбция  $\text{Gly}^-$  сопровождается появлением адсорбированных частиц:  $\text{NH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$  и  $\text{COO}^-$ .

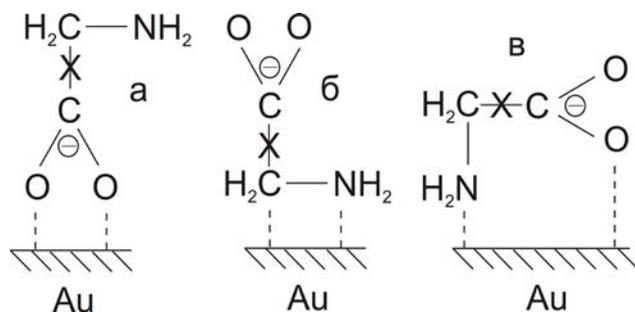
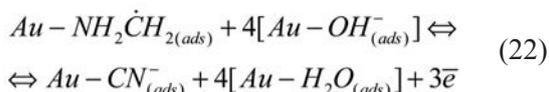


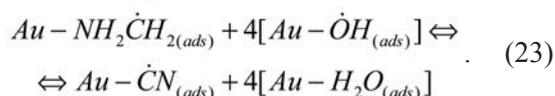
Рис. 5. Возможные модели диссоциативной хемосорбции аниона глицина на золоте; символ «х» означает разрыв связи [105]

Судя по данным FTIR-спектроскопии [61, 62], адсорбированный на золоте радикал  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{NH}_2$  нестабилен. Он электрохимически превращается в адсорбированный  $\text{CN}^-$  по брутто-реакции:

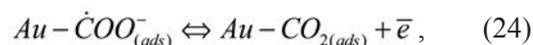


что четко диагностируется по узкой биполярной полосе при  $\nu = 2123\text{—}2109\text{cm}^{-1}$  (рис. 6), наблюдаемой и в иных работах [175—177, 181].

Запись процесса (22) означает, что адсорбция  $\text{Gly}^-$  является не только диссоциативной, но и окислительной, на что указано в [175, 176], 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  $\text{Gly}^-$  на Au (111), а также на пленке  $\text{Au}_{(\text{poly})}$  начинается уже при  $E \geq -0.60$  В [61, 62], т. е. отвечает области потенциалов адсорбционного накопления  $\text{OH}^-$ . Это значит, что в процессе (22) принимает участие именно  $\text{OH}_{(\text{ads})}^-$ , а возможно и  $\dot{\text{O}}\text{H}_{(\text{ads})}$ . В последнем случае (22) следует записать иным образом:



Электрохимически нестабилен и адсорбированный ион-радикал  $\dot{\text{C}}\text{OO}^-$  [61]:



при этом в щелочной среде  $\text{CO}_2$  быстро десорбируется и конвертируется в форму карбонат- или гидрокарбонат-иона:

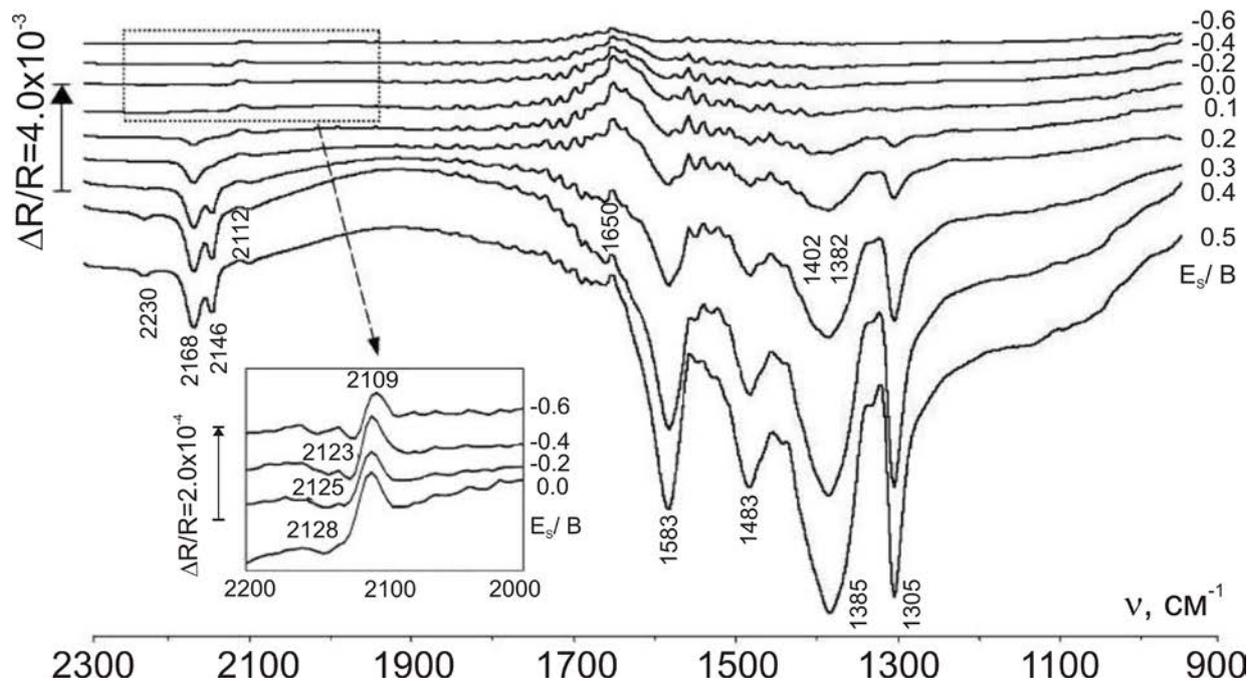
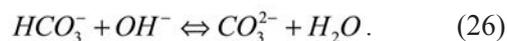


Рис. 6. Нормализованные относительно  $E = -0.8$  В *in situ* FTIR-спектры Au (111) в 0.1 М NaOH +  $5 \cdot 10^{-3}$  М Gly, полученные при разных потенциалах [61]

Не исключено, что процессы (25) и (26) идут на поверхности, с участием  $\text{OH}^-_{(ads)}$ ; этот вопрос фактически не изучен. Появлению  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  в ходе окислительной адсорбции  $\text{Gly}^-$  на золоте отвечают отрицательно-ориентированные полосы в ИК-спектре, центрированные при  $\nu = 1305$  и  $1402 \text{ см}^{-1}$  [61, 184].

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

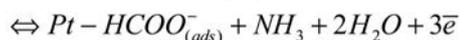
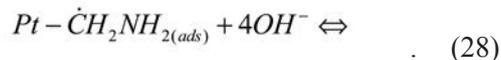
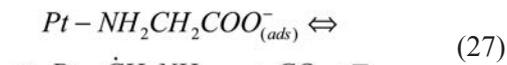
При переходе к цвиттер-ионной форме молекулы глицина, доминирующей, по данным FTIR-отражательной спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, является адсорбционная конфигурация (в) (рис. 5) [125]. Однако результаты DFT-расчетов на ориентированной гранью (111) поверхности кластера  $\text{Au}_{31}$ , проведенные с учетом одной молекулы воды во внешней координационной сфере и при наложении внешнего электрического поля напряженностью  $0.01 \text{ ат.ед.}$ , указывают на бидентатную мостиковую конфигурацию по типу (а) (рис. 5); эти данные подтверждены спектроскопическими измерениями [125].

Гораздо менее детально изучен вопрос о кинетике адсорбционного накопления глицина на Pt и, особенно, на Au. Так, по данным [178] адсорбционное равновесие в системе в системе  $\text{Pt}_{\text{poly}}|\text{Gly}^-$  достигается достаточно медленно, а  $\Theta_{\text{Gly}^-}$ -зависимость линеаризуется в координатах уравнения Рогинского-Зельдовича, отвечающих реализации модели Темкина. Судя по отрицательному температурному коэффициенту скорости адсорбции  $\text{Gly}^-$ , характеризующему спад, а не рост формальной константы скорости  $\vec{k}_{ads}$  с увеличением температуры, элементарный акт обменного адсорбционного взаимодействия контролируется десорбцией молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . 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  $\text{Gly}^-$  на гладкой платине  $\Delta G^0_{(ads)}$  при  $E=0.04 \text{ В}$  и нулевом заполнении составляет  $-60.4 \pm 3.0 \text{ кДж/моль}$  [178].

Методом быстрых треугольных импульсов потенциала в [64] показано, что если в нейтральных водных средах адсорбция  $\text{Gly}^-$  на золоте невелика, то уже при  $\text{pH}=12$  заполнение поверхности глици-

ном 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  $0.08 \div 0.28 \text{ В}$ ; данные для  $\text{Gly}^-$  отсутствуют. Заметим, что для гораздо более крупного аниона гистидина, кинетика адсорбции которого на золоте подчиняется схожим закономерностям [65], значение  $f=26.2$  при  $\text{pH}=9.8$ .

*Кинетика электроокисления аниона глицина.* Природа продуктов анодного окисления глицина, как оказалось, сильно зависит от pH раствора. В кислой среде в области  $E \geq 0,50 \text{ В}$  на Pt-электроде идет электроокисление  $\text{Gly}^+$ , при этом природа его продуктов на разных гранях различна:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  — на Pt (111);  $\text{CNO}^-$  и  $\text{NH}_4^+$  — на Pt (100) и  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CO}_2$  — на Pt (110) [175, 176]. Основными продуктами окисления аниона глицина на платине в щелочных средах являются  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{HCOO}^-$ ; образование  $\text{CN}^-$  не зафиксировано [177, 178]. Предложена четырехэлектронная схема процесса стадийного электроокисления аниона из адсорбированного состояния:

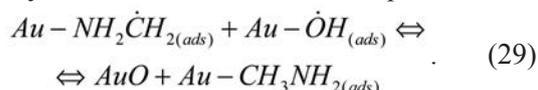


Каких-либо данных, подтверждающих природу предлагаемого интермедиата окисления (метиленамина), а также сведений о кинетике процесса, не приводится.

В [178, 185] подтверждено, что «мягкое» окисление  $\text{Gly}^-$  на поликристаллической платине осуществляется с высвобождением четырех электронов, а выход по току близок к  $100\%$ . Основными продуктами процесса, по данным абсорбционной ИК-спектроскопии отражения, являются  $\text{HCOO}^-$  и  $\text{CO}_2$ . Обнаружены и слабые линии, предположительно,  $\dot{\text{C}}\text{O}$  и  $\text{CN}^-$ , интенсивность которых растет с потенциалом. Сочетанием методов ЛВА и электроокисления в адсорбированном слое установлено, что анодное окисление  $\text{Gly}^-$  на Pt идет из адсорбированного состояния и лимитируется первой одноэлектронной стадией.

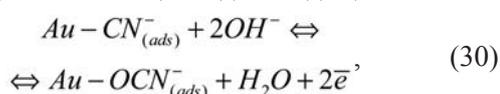
Переход к Au(111)-электроду заметно меняет схему ЭО аниона глицина, при этом маршрут реакции зависит от электродного потенциала [61]. Показано, что шестиэлектронный анодный процесс идет через стадию диссоциативной хемосорбции,

продукты которой ( $\text{NH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$  и  $\dot{\text{C}}\text{OO}$ ) анодно доокисляются до  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NH}_2$  и  $\text{CO}_2$ ; последний в щелочной среде неустойчив и превращается в  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  по реакциям типа (25) и (26). Авторы [61] полагают, что при  $E > 0.35$  В возможно также образование достаточно устойчивого метиламина в процессе:

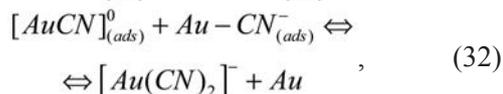


Его появление зафиксировано на золотом электроде в экспериментах с ВДЭСК и подтверждено методом высокоразрешающей жидкостной хроматографии [63].

С ростом анодного потенциала до 0.45 В начинается доокисление цианид-иона до цианат-иона:



а при  $E > 0.55$  В возникают адсорбированные цианидные комплексы золота:



которые после десорбции переходят в раствор.

Электроокислению глицина на золоте обычно отвечают два основных пика на вольтамперограмме [61—63, 105]; 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 0,1М NaOH+0,05М Gly первый пик ЭО  $\text{Gly}^-$  на Au (111) расположен при  $E=0.42$ .В, а второй — при 0.64.В; их положение несколько зависит от кристаллографической ориентации электрода [61, 62]. Скорее всего, ЭО  $\text{Gly}^-$  должно осуществляться с участием различных состояний адсорбированного кислорода, хотя в обсуждаемых выше реакционных схемах это не учтено. На поликристаллическом золоте оба пика ЭО  $\text{Gly}^-$  еще более облагорожены (0.47 и 0.70 В соответственно), что примерно на 0.20В положительнее пиков на  $i$ ,  $E(t)$ -зависимости в фоновом растворе. Интересно, что ограничение области анодного сканирования потенциалом 0.55 В, а также проведение восьми последовательных анодно/катодных циклов поляризации приводит к исчезновению единственного пика ЭО глицина. Полагают [105], что это связано с блокированием поверхности накаплива-

ющимися ионами  $\text{CN}^-$ . Данная точка зрения разделяется и в [61, 62], однако, не исключено и ингибирующее воздействие оксидов золота. Действительно, если многократное циклирование потенциала проводить в области  $-0.55 \div 0.25$  В, исключая образование оксидов золота, депрессии пиков окисления  $\text{Gly}^-$  не происходит.

Приведем, в заключение, сводку характеристических частот колебаний применительно к основным предполагаемым продуктам и интермедиатам ЭО глицина (табл. 2). Видно, что спектроскопически различить  $\text{CN}^-$ ,  $\text{OCN}^-$  и  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  даже в растворенном состоянии весьма сложно. То же касается  $\text{CN}_{(\text{ads})}^-$  и  $\text{CN}_{(\text{sol})}^-$ , интервал частот колебаний которых практически перекрывается. Весьма полезным, в плане отнесения частотного отклика, должно быть выявление роли электродного потенциала в изменении интенсивности оптического сигнала.

*Анодное растворение золота в глицинсодержащих растворах.* Изучение процессов растворения [61, 62, 105, 125] и комплексообразования золота, в том числе с участием аминокислот и пептидов [189—193], в настоящее время привлекает все больше внимания ввиду развития микробиологических методов переработки золотосодержащих руд и высокой биологической активности благородных металлов. 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 [189, 190]. В случае золота (III) координационное число по аниону аминокислоты также равно двум, но состав и строение комплекса изменяется [193] (рис. 7). Под действием потенциала в щелочном растворе глицин окисляется, а продукты его окисления (цианид-ионы) связывают золото в комплексы  $[\text{Au}(\text{CN})]^-$  и  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  [61, 62, 105, 125]. Более детальное обсуждение этого вопроса выходит за рамки задач, поставленных в данной работе.

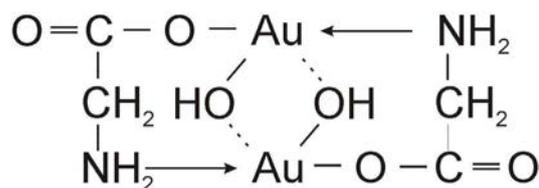


Рис. 7. Строение глицинатного комплекса Au (III)

**Таблица 2.** Данные FTIR- и SERS-измерений на Au- и Pt-электродах в глицинсодержащих щелочных средах

№	Интервал $\nu$ , см <sup>-1</sup>	Отнесение	Примечание	Источник
1	3160	$NH_3^+ \dots COO^-$		186, 187
2	2926	CH <sub>2</sub>	антисим. вал.	163
3	2851	CH <sub>2</sub>	симметр. вал.	163
4	2344	CO <sub>2</sub>		165
5	2360	CO <sub>2</sub>		163
6	2230	AuCN		61
7	2168	$OCN^-_{(aq)}$		61
8	2123—2012	$OCN^-_{(ads)}$		62, 105
9	2123—2109	$CN^-_{(ads)}$	бипол. полоса	175, 176, 181
10	2100	$CN^-$		165
11	2169	$CN^-_{(aq)}$		62
12	2146	$Au(CN)_{2(aq)}^-$		61
13	2145	$Au(CN)_{2(aq)}^-$		62
14	2140	$Au(CN)_{2(aq)}^-$		105
15	1830	$\dot{C}O_{(ads)}$		175, 176
16	1690	HCOO <sup>•</sup>		105
17	1650	НОН		61
18	1583	$\dot{N}H_2$	деформ.	61
19	1520	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH <sub>(aq)</sub>		187
20	1480	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH <sub>(aq)</sub>		187
21	1483	CH <sub>3</sub>	антисим. деф.	188
22	1410	$\dot{C}OO^-_{(ads)}$		176
23	1402	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		61
24	1382	CH <sub>3</sub>	сим. деформ	163
25	1305	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		61

## OXYGEN ADSORPTION AND ELECTROCATALYSIS ON GOLD IN ALKALINE MEDIUM: STATE OF THE PROBLEM

© 2014 E. Bobrinskaij, A. Vvedenskii, T. Kraschenko

Voronezh State University, Universitetskaya pl., 1 394006 Voronezh, Russia  
e-mail: alvved@chem.vsu.ru

### Review

**Abstract.** The phenomenological, microscopic, and structure-morphological aspects of the adsorption of atomic oxygen, as well as the initial stages of the oxide generation and phase oxides formation on the electrodes of polycrystalline and monocrystalline gold are considered. The question about the sources and forms of oxygen adsorbed on gold is raised. The available data on the charge distribution in the adsorption system Au-OH- with formation of mono- and biradical forms of oxygen are analyzed. The particular attention is paid to the structure- and size-dependent electrocatalytic effects observed on gold, as well as the role of potential, pH, and the electrode surface state. The diagnostic possibilities of the linear voltammetry in the study of the kinetics of electrode processes complicated by adsorption steps are discussed. The specifics of electrocatalytic reactions on gold in aqueous alkaline medium due to coadsorption of the reactants and intermediates with atomic oxygen is also discussed. As an example, the interdependent processes of adsorption and anodic oxidation of glycine anion at potentials, precluding the possibility of the gold dissolution are considered.

**Keywords:** gold, oxygen adsorption, phase oxides of gold, electrocatalysis, interference of the partial electrode reactions, aqueous alkaline medium, glycine anion, electrooxidation kinetics, voltammetry, chronoamperometry, *in situ* FTIR spectroscopy.

### REFERENCES

1. Paddefet R. *Khimiya zolota*. Moscow, Mir Publ., 1982, 259 p.
2. Bagotsky V. S. *Fundamentals of electrochemistry*, J. Wiley and Sons, 2006, 722 p.
3. Tripachev O. V. *Al'ternativnaya energetika i ekologiya*, 2012, vol. 106, pp. 146—154.
4. Beltowska-Brzezinka M, Uczak T., R. Holze T. R. *J. Appl. Electrochem.*, 1997, vol. 27, pp. 99—101. DOI: 10.1023/A:1018422206817
5. de Souza J. P. I., Queiroz S. L., Bergamaski K., Gonzalez E. R., Nart F. C. *J. Phys. Chem. B*, 2002, vol. 106, pp. 9825—9830. DOI: 10.1021/jp014645c
6. Vigier F., Rousseau S., Coutanceau Ch., Leger J. — M., Lamy C. *Topics in Catal.*, 2006, vol. 40, no. 1—4, pp. 111—121. DOI: 10.1007/s11244—006—0113—7
7. Vigier F., Coutanceau C., Perrard A., Belgsir E. M., Lamy C. *J. Appl. Electrochem.*, 2004, vol. 34, pp. 439—446. DOI: 10.1023/B: JACH.0000016629.98535.ad
8. Aricó A. S., Srinivasan S., Antonucci V. *Fuel Cells*, 2001, vol. 1, pp. 133—161. DOI: 10.1002/1615—6854 (200107) 1:2<133::AID-FUCE133>3.0.CO;2—5
9. Holze R. *J. Electroanal. Chem.*, 1988, vol. 46, pp. 449—455. DOI: 10.1016/0022—0728 (88) 80180—3
10. Leung L. W.H., Weaver M. J. *J. Phys. Chem.*, 1988, vol. 92, pp. 4019—4022. DOI: 10.1021/j100325a004
11. Iwasita T. *J. Braz. Chem Soc.*, 2002, vol. 13, pp. 401—409. DOI: 10.1590/S0103—50532002000400002
12. Bergamaski K., Gonzalez E. R., Nart F. C. *Electrochim. Acta.*, 2008, vol. 53, pp. 4396—4406. DOI: 10.1016/j.electacta.2008.01.060
13. Lamy C., Lima A., LeRhun V., Delime F., Coutanceau Ch., Léger J. — M. *J. Power Sources.*, 2002, vol. 105, pp. 283—296. DOI: 10.1016/S0378—7753(01) 00954—5
14. Wang H., Jusys Z., Behm R. J. *J. Phys. Chem. B*, 2004, vol. 108, pp. 19413—19424. DOI: 10.1021/jp046561k
15. Coutanceau C., Brimaud S., Lamy C., Léger J. — M., Dubau L., Rousseau S., Vigier F. *Electrochim. Acta.*, 2008, vol. 53, pp. 6865—6880. DOI: 10.1016/j.electacta.2007.12.043
16. Camara R. J., Lima R. B., Iwasita T. *J. Electroanal. Chem.*, 2005, vol. 585, pp. 128—131. DOI: 10.1016/j.jelchem.2005.08.004

17. Shao M. H., Adzic R. R. *Electrochim. Acta.*, 2005, vol. 50, pp. 2415—2422. DOI: 10.1016/j.electacta.2004.10.063
18. Simões F. C., dos Anjos D. M., Vigier F., Léger J. — M., Hahn F., Coutanceau C., Gonzalez E. R., Tremiliosi-Filho G., de Andrade A. R., Olivi P., Kokoh K. B. *J. Power Sources.*, 2007, vol. 167, pp. 1—10. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.12.113
19. Gomes G. F., Busso B., Tadjeddine A. *J. Phys. Chem. B*, 2004, vol. 110, pp. 5508—5514. DOI: 10.1021/jp0558829
20. Wang H., Jusys Z., Behm R. J. *J. Power Sources.*, 2006, vol. 154, pp. 351—359. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.10.034
21. Colmenares L., Wang H., Jusys Z., Jiang L., Yan S., Sun G. Q., Behm R. J. *Electrochim. Acta.*, 2006, vol. 52, no. 1, pp. 221—233. DOI: 10.1016/j.electacta.2006.04.063
22. Lopes T., Antolini E., Colmati F., Gonzalez E. R. *J. Power Sources.*, 2007, vol. 164, pp. 111—114. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.10.052
23. Colmati F., Antolini E., Gonzalez E. R. *J. Electrochem. Soc.*, 2007, vol. 154, no. 1, pp. 1339—1347. DOI: 10.1149/1.2382349
24. Chetty R., Scott K. *Electrochim. Acta.*, 2007, vol. 52, pp. 4073—4081. DOI: 10.1016/j.electacta.2006.11.043
25. Camara G. A., Lima R. B., Iwasita T. *Electrochem. Comm.*, 2004, vol. 6, pp. 812—815. DOI: 10.1016/j.elecom.2004.06.001
26. Zhou W. J., Li W. Z., Song S. Q., Zhou Z. H., Jiang L. H., Sun G. Q., Xin Q., Poulianitis K., Kontou S., Tsiakaras P. *J. Power Sources.*, 2004, vol. 131, pp. 217—223. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2003.12.040
27. Santos V. P., Del Colle V., de Lima R. B., Tremiliosi-Filho G. *Langmuir*, 2004, vol. 20, pp. 11064—11072. DOI: 10.1021/la040001v
28. dos Anjos D. M., Kokoh K. B., Léger J. M., de Andrade A. R., Olivi P., Tremiliosi-Filho G. *J. App. Electrochem.*, 2006, vol. 36, pp. 1391—1397. DOI: 10.1007/s10800-006-9222-z
29. Mann J., Nan Y., Bocarsly B. *Langmuir*, 2006, vol. 22, pp. 10432—10436. DOI: 10.1021/la061200c
30. Vigier F., Coutanceau C., Hahn F., Belgsir E. M., Lamy C. *J. Electroanal. Chem.*, 2004, vol. 563, pp. 81—89. DOI: 10.1016/j.jelechem.2003.08.019
31. Štrbac S., Hamelin A., Adžić R. R. *J. Electroanal. Chem.*, 1993, vol. 362, pp. 47—53. DOI: 10.1016/0022-0728(93)80005-3
32. Borkowska Z., Tymosiak-Zielinska A., Shul G. *Electrochim. Acta.*, 2004, vol. 49, pp. 1209—1220. DOI: 10.1016/j.electacta.2003.09.046
33. Lin A. S., Lin J., Huang J. C. *Gold Bull.*, 2007, vol. 40/1, pp. 82—85. DOI: 10.1007/BF03215297
34. Edens G. J., Hamelin A., Weaver M. J. *J. Phys. Chem.*, 1996, vol. 100, no. 6, pp. 2322—2329. DOI: 10.1021/jp9525604
35. Blizanac B. B., Lucas C. A., Gallagher M. E., Arenz M., Ross P. N., Marković N. M. *J. Phys. Chem. B*, 2004, vol. 108, no. 2, pp. 625—634. DOI: 10.1021/jp0364831
36. Blizanac B. B., Arenz M., Ross P. N., Marković N. M. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, vol. 126, pp. 10130—10141. DOI: 10.1021/ja049038s
37. Jena B. K., Raj C. R. *Langmuir*, 2007, vol. 23, pp. 4064—4070. DOI: 10.1021/la063243z
38. O'Mullane A. P., Ippolito S. J., Sabri Y. M., Bansal V., Bhargava S. K. *Langmuir*, 2009, vol. 25, pp. 3845—3852. DOI: 10.1021/la8039016
39. Cameron D., Holliday R., Tompson D. *J. Power Sources*, 2003, vol. 118, pp. 298—303. DOI: 10.1016/S0378-7753(03)00074-0
40. Hernández J., Solla-Gullón J., Herrero E., Aldaz A., Feliu J. M. *Electrochim. Acta*, 2006, vol. 52, no. 4, pp. 1662—1669. DOI: 10.1016/j.electacta.2006.03.091
41. Zhang J., Liu P., Ma H., Ding Y. *J. Phys. Chem. C*, 2007, vol. 111, pp. 10382—10388. DOI: 10.1021/jp072333p
42. Assiongbon K. A., Roy D. *Surf. Sci.*, 2005, vol. 594, pp. 99—119. DOI: 10.1016/j.susc.2005.07.015
43. Chbihi M. El M., Takky D., Hahn F., Huser H., Léger J. M., Lamy C. *J. Electroanal. Chem.*, 1999, vol. 463, pp. 63—71. DOI: 10.1016/S0022-0728(98)00434-3
44. Ocón P., Alonso C., Celdrán R., González-Velasco J. *J. of Electroanal. Chem.*, 1986, vol. 206, pp. 179—196. DOI: 10.1016/0022-0728(86)90267-6
45. Enea O., Ango J. P. *Electrochim. Acta*, 1989, vol. 34, pp. 391—397. DOI: 10.1016/0013-4686(89)87016-1
46. Tremiliosi-Filho G., Gonzalez E. R., Motheo A. J., Belgsir E. M., Léger J. — M., Lamy C. *J. Electroanal. Chem.*, 1998, vol. 444, pp. 31—39. DOI: 10.1016/S0022-0728(97)00536-6
47. de Lima R. B., Varela H. *Gold Bull.*, 2008, vol. 41/1, pp. 15—22. DOI: 10.1007/BF03215619
48. Chang S. — Ch., Ho Y., Weaver M. J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, vol. 113, pp. 9506—9513. DOI: 10.1021/ja00025a014
49. Grunwaldt J.-D., Kiener Ch., Wögerbauer C., Baiker A. *J. Catal.*, 1999, vol. 181, pp. 223—232. DOI: 10.1006/jcat.1998.2298
50. El-Deab M.S., Ohsaka T. *Electrochim. Acta*, 2002, vol. 47, pp. 4255—4261. DOI: 10.1016/S0013-4686(02)00487-5
51. Beltramo G. L., Shubina T. E., Koper M. T.M. *Chem. Phys. Chem*, 2005, vol. 6, pp. 2597—2606. DOI: 10.1002/cphc.200500198
52. El-Deab M.S., Okajima T., Ohsaka T. *J. Electrochem. Soc.*, 2003, vol. 150, no. 7, pp. A851-A857. DOI: 10.1149/1.1574806
53. Marichev V. A. *Elektrokhimiya*, 1999, vol. 35, no. 4, pp. 474—481.
54. Ocón P., Celdran R., Gonzalez-Velasco J. *33 Reun. Soc. Int. Electrochim., Lyon*, 1982, vol. S.1, pp. 659—661.

55. Hsiao M. W., Adžić R. R., Yeager E. B. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, vol. 143, no. 3, pp. 759—767. DOI: 10.1149/1.1836536
56. Kuhn A. T., Wroblowa H., Bockris J.O'M. *Trans. Faraday Soc.*, 1967, vol. 63, pp. 1458—1467. DOI: 10.1039/TF9676301458
57. Guo Sh., Wang L., Wang E. *Chem. Commun.*, 2007, pp. 3163—3165. DOI: 10.1039/B705630C, Communication
58. Zanfognini B., Zanardi Ch., Terzi F., Ääritalo T., Viimikanoja A., Lukkari J., Seeber R. *J. Solid State Electrochem.*, 2011, vol. 15, pp. 2395—2400. DOI: 10.1007/s10008—011—1479—4
59. Dobberpuhl D. A., Jonson D. C. *Electroanalysis*, 1996, vol. 8, pp. 726—731. DOI: 10.1002/elan.1140080805
60. Chen Y., de Godoi D. R.M., Scherson D. *J. Electrochem. Soc.*, 2011, vol. 158, no. 3, pp. F29-F35. DOI: 10.1149/1.3527986
61. Zhen Ch. — H., Sun Sh. — G., Fan Ch. — J., Chen Sh. — P., Mao B. — W., Fan Y. — J. *Electrochim. Acta*, 2004, vol. 4, pp. 1249—1255. DOI: 10.1016/j.electacta.2003.09.048
62. Zhen Ch.-H., Fan Ch.-J., Gu Y.-J., Chen Sh.-P., Sun Sh. — G. *Acta Phys. — Chim. Sin.*, 2003, vol. 19, pp. 60—64.
63. Dobberpuhl D. A., Johnson D. C. *Anal. Chem.*, 1995, vol. 67, pp. 1254—1258. DOI: 10.1021/ac00103a017
64. Tarasevich M. R., Safronov A. Yu., Bogdanovskaya V. A., Chernyak A. S. *Elektrokhimiya*, 1983, vol. 19, no. 2, pp. 167—173.
65. Khudyakova R. V., Soloshko S. V. Safronov A. Yu. *Elektrokhimiya*, 1997, vol. 33, pp. 1165—1171.
66. Burke L. D., Nugent P. F. *Gold Bull.*, 1998, vol. 31, pp. 39—49. DOI: 10.1007/BF03214760
67. Szamocki R., Reculusa S., Ravaine S., Bartlett Ph.N., Kuhn A., Hempelmann R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, vol. 45, pp. 1317—1321. DOI: 10.1002/anie.200503292
68. de Morais A., Silveira G., Willis P. C.M., Maroneze C. M., Gushikem Y., Pissetti F. L., Lucho A. M.S. *J. Solid State Electrochem.*, 2012, vol. 16, pp. 2957—2966. DOI: 10.1007/s10008—012—1701-z
69. Pingarrón J.M., Yáñez-Sedeño P., González-Cortés A. *Electrochim. Acta*, 2008, vol. 53, pp. 5848—5866. DOI: 10.1016/j.electacta.2008.03.005
70. Abdelsalam M. E., Denuault G., Baldo M. A., Daniele S. *J. Electroanal. Chem.*, 1998, vol. 449, pp. 5—7. DOI: 10.1016/S0022—0728 (98) 00053—9
71. Jena B. K., Raj C. R. *Chem. Mater.*, 2008, vol. 20, pp. 3546—3548. DOI: 10.1021/cm7019608
72. Zhang H., Hussain I., Brust M., Cooper A. I. *Adv. Mater.*, 2004, vol. 16, pp. 27—30. DOI: 10.1002/adma.200306153
73. Sun X., Dong S., Wang E., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, vol. 43, pp. 6360—6363. DOI: 10.1002/ange.200461013
74. He X., Antonelli D. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, vol. 41, pp. 214—229. DOI: 10.1002/1521—3773 (20020118) 41:2<214::AID-ANIE214>3.0.CO;2-D
75. Ben-Ali S., Cook D. A., Bartlett P. N., Kuhn A. *J. Electroanal. Chem.*, 2005, vol. 579, pp. 181—187. DOI: 10.1016/j.jelechem.2004.11.018
76. Wang T., Hu X., Dong Sh. *J. Phys. Chem.*, 2006, vol. 110, pp. 16930—16936. DOI: 10.1021/jp062486x
77. Nikol M. J. *Gold Bull.*, 1980, vol. 13, pp. 105—111. DOI: 10.1007/BF03215452
78. Burke L. D., O'Sullivan J. F. *Electrochim. Acta*, 1992, vol. 37, pp. 585—594. DOI: 10.1016/0013—4686 (92) 80058-T
79. Marichev V. A. *Zashchita metallov*, 2004, vol. 40, no. 2, pp. 184—201.
80. Desilvestro J., Weaver M. J. *J. Electroanal. Chem.*, 1986, vol. 209, pp. 377—386. DOI: 10.1016/0022—0728 (86) 80562—9
81. Rogozhnikov N. A. *Elektrokhimiya*, 1996, vol. 32, no. 11, pp. 1292—1297.
82. Marichev V. A. *Elektrokhimiya*, 1997, vol. 33, no. 9, pp. 1069—1097.
83. Gol'dshtein M.D., Zalkind Ts.I., Veselovskii V. I. *Elektrokhimiya*, 1972, vol. 8, no. 4, pp. 606—609.
84. Martins M. E., Córdova R. O., Arvia A. J. *Electrochim. Acta*, 1981, vol. 26, pp. 1547—1554. DOI: 10.1016/0013—4686 (81) 85127—4
85. Bruckenstein S., Shay M. *J. Electroanal. Chem.*, 1985, vol. 188, pp. 131—136. DOI: 10.1016/S0022—0728 (85) 80057—7
86. Burke L. D., Cunnane V. J., Lee B. H. *J. Electrochem. Soc.*, 1992, vol. 139, pp. 399—406. DOI: 10.1149/1.2069230
87. Córdova R. O., Martins M. E., Arvia A. J. *J. Electrochem. Soc.*, 1979, vol. 126, pp. 1172—1176. DOI: 10.1149/1.2129237
88. Burke L. D., McRann M. *J. Electroanal. Chem.*, 1981, vol. 125, pp. 387—399. DOI: 10.1016/S0022—0728 (81) 80356—7
89. Lertanantawong B., O'Mullane A.P., Surareungchai W., Somasundrum M., Burke L. D., Bond A. M. *Langmuir*, 2008, vol. 24, pp. 2856—2868. DOI: 10.1021/la702454k
90. Burke L. D., Hopkins G. P. *J. Appl. Electrochem.*, 1984, vol. 14, pp. 679—686. DOI: 10.1007/BF00615254
91. Safronov A. Yu., Kristinsen P. A. *Elektrokhimiya*, 1990, vol. 26, no. 7, pp. 869—873
92. Kirk D. W., Foulkes F. R., Graydon W. F. *J. Electrochem. Soc.*, 1980, vol. 127, pp. 1069—1076. DOI: 10.1149/1.2129819
93. Carr J. P., Hampson N. A. *J. Electrochem. Soc.*, 1972, vol. 119, pp. 325—331. DOI: 10.1149/1.2404196
94. Lin K. — F. *J. Electrochem. Soc.*, 1978, vol. 125, pp. 1077—1078. DOI: 10.1149/1.2131623
95. Green M., Dahms H. *J. Electrochem. Soc.*, 1963, vol. 110, no. 5, pp. 466—467. DOI: 10.1149/1.2425790
96. Icenhower D. E., Urbach H. B., Harrison J. H. *J. Electrochem. Soc.*, 1970, vol. 117, no. 12, pp. 1500—1506. DOI: 10.1149/1.2407359

97. Brummer S. B., Makrides A. C. *J. Electrochem. Soc.*, 1964, vol. 111, no. 10, pp. 1122—1128. DOI: 10.1149/1.2425933
98. Laitinen H. A., Chao M. S. *J. Electrochem. Soc.*, 1961, vol. 108, pp. 726—731. DOI: 10.1149/1.2428206
99. Bodé D. D. Jr., Andersen T. N., Eyring H. *J. Electrochem. Soc.*, 1967, vol. 114, no. 1, pp. 72—75. DOI: 10.1149/1.2426510
100. Lin K. F., Beck T. R. *J. Electrochem. Soc.*, 1976, vol. 123, pp. 1145—1151. DOI: 10.1149/1.2133024
101. Sirohi R. S., Genshaw M. A. *J. Electrochem. Soc.*, 1969, vol. 116, no. 7, pp. 910—914. DOI: 10.1149/1.2412168
102. Shutt W. J., Walton A. *Trans. Farad. Soc.*, 1933, vol. 29, pp. 1209—1216. DOI: 10.1039/TF9332901209
103. Zhang Y., Gao X., Weaver M. J. *J. Phys. Chem.*, 1993, vol. 97, pp. 8656—8663. DOI: 10.1021/j100135a020
104. Méndez A., Moron L. E., Ortiz-Frade L., Meas Y., Ortega-Borges R., Trejo G. *J. Electrochem. Soc.*, 2011, vol. 158, no. 4, pp. F45-F51. DOI: 10.1149/1.3551501
105. Xiao X. — Y., Sun S. — G., Yao J. — L., Wu Q. — H., Tian Zh. — Q. *Langmuir*, 2002, vol. 18, pp. 6274—6279. DOI: 10.1021/la025817f
106. Pettit C. M., Goonetilleke P. C., Sulyma C. M., Roy D. *Anal. Chem.*, 2006, vol. 78, pp. 3723—3729. DOI: 10.1021/ac0521571
107. Xia S. J., Birss V. I. *Electrochem. Soc. Proc.*, 2003, vol. 25, pp. 171—179.
108. Štrbac S., Adžić R. R. *Electrochim. Acta.*, 1996, vol. 41, pp. 2903—2908. DOI: 10.1016/0013—4686 (96) 00120-X
109. Hamelin A., Sottomayor M. J., Silva F., Chang S. — Ch., Weaver M. J. *J. Electroanal. Chem.*, 1990, vol. 295, pp. 291—300. DOI: 10.1016/0022—0728 (90) 85023-X
110. Trevor D. J., Chidsey Ch.E.D., Loiacono D. N. *Phys. Rev. Lett.*, 1989, vol. 62, pp. 929—932. DOI: 10.1007/978—94—011—1812—5\_32
111. Ataka K., Osawa M. *Langmuir*, 1998, vol. 14, pp. 951—959. DOI: 10.1021/la971110v
112. Murray R. W. *Chem. Rev.*, 2008, vol. 108, pp. 2688—2720. DOI: 10.1021/cr068077e
113. Tian Y., Liu H., Zhao G., Tatsuma T. *J. Phys. Chem. B*, 2006, vol. 110, pp. 23478—23481. DOI: 10.1021/jp065292q
114. Brainina Kh.Z., Galperin L. G., Vikulova E. V., Stozhko N. Yu., Murzakaev A. M., Timoshenkova O. R., Kotov Y. A. *J. Solid State Electrochem.*, 2011, vol. 15, pp. 1049—1056. DOI: 10.1007/s10008—010—1133—6
115. Li Z., Ravaine V., Ravaine S., Garrigue P., Kuhn A. *Adv. Funct. Mater.*, 2007, vol. 17, pp. 618—622. DOI: 10.1002/adfm.200600667
116. Ishida T., Kinoshita N., Okatsu H., Akita T., Takei T., Haruta M. *Angewandte Chemie*, 2008, vol. 120, pp. 9405—9408. DOI: 10.1002/ange.200802845
117. Gol'dshtein M.D., Zalkind Ts.I., Veselevskii V. I. *Elektrokhimiya*, 1973, vol. 9, no. 5, pp. 699—702.
118. Chen A., Lipkowski J. *J. Phys. Chem. B*, 1999, vol. 103, pp. 682—691. DOI: 10.1021/jp9836372
119. Marichev V. A. *Zashchita metallov*, 2003, vol. 39, no. 6, pp. 565—582.
120. Marichev V. A. *Surf. Sci. Reports*, 2005, vol. 56, pp. 277—324. DOI: 10.1016/j.surfrep.2004.10.002
121. Horányi G. *Electrochim. Acta*, 1991, vol. 36, pp. 1453—1463. DOI: 10.1016/0013—4686 (91) 85334—4
122. Kim J., Gewirth A. A. *J. Phys. Chem. B*, 2006, vol. 110, pp. 2565—2571. DOI: 10.1021/jp0549529
123. Nechaev I. V., Vvedenskii A. V. *Fiziko-khimiya poverkhnosti i zashchita materialov*, 2009, vol. 45, no. 4, pp. 358—365.
124. Daniele S., Baldo M. A., Denuault G., Abdelsalam M. E. *Anal. Chem.*, 1999, vol. 71, pp. 811—818. DOI: 10.1021/ac9807619
125. Liedberg B., Lundström I., Wu C. R., Salaneck W. R. *J. Coll. Int. Sci.*, 1985, vol. 108, pp. 123—132. DOI: 10.1016/0021—9797 (85) 90242—5
126. Štrbac S., R. R. Adžić R. R. *J. Electroanal. Chem.*, 1996, vol. 403, pp. 169—181. DOI: 10.1016/0022—0728 (95) 04389—6
127. Barnartt S. *J. Electrochem. Soc.*, 1952, vol. 99, pp. 549—553. DOI: 10.1149/1.2779650
128. Grüneberg G. *Electrochim. Acta.*, 1965, vol. 10, pp. 339—351. DOI: 10.1016/0013—4686 (65) 87028—1
129. Bonewitz R. A., Schmid G. M. *J. Electrochem. Soc.*, 1970, vol. 117, pp. 1367—1372. DOI: 10.1149/1.2407322
130. Marichev V. A. *Surf. Sci.*, 1999, vol. 250, pp. 220—228. DOI: 10.1016/0039—6028 (91) 90724—7
131. Marichev V. A. *Surf. Sci. Reports.*, 2001, vol. 44, pp. 51—158. DOI: 10.1016/S0167—5729 (01) 00017—6
132. Bode D. D., Anderson T. N., Eyring H. *J. Phys. Chem.*, 1967, vol. 71, no. 4, pp. 798—808. DOI: 10.1021/j100863a002
133. Tsionsky V., Daikhin L., Gileadi E. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, vol. 143, pp. 2240—2245. DOI: 10.1149/1.1836987
134. Damaskin B. B., Petrii O. A. *Vvedenie v elektrokhimicheskuyu kinetiku*. Moscow, Vysshaya shkola, 1975, p. 49.
135. Bek R. Yu., Makhnyr N.V., Zelinskii A. G. *Elektrokhimiya*, 1973, vol. 9, pp. 1607—1609.
136. Rogozhnikov N. A., Bek R. Yu. *Elektrokhimiya v reshenii problem ekologii*, Novosibirsk, Nauka, 1990, p. 136.
137. Electrosorption, ed.: Gileadi E. 1967, Plenum Press, New York, pp. 87—103.
138. Angerstein-Kozłowska H., Conway B. E., Hamelin A., Stoicoviciu L. *Electrochim. Acta*, 1986, vol. 31, pp. 1051—1061. DOI: 10.1016/0013—4686 (86) 80020—2

139. Gordon J. S., Jonson D. C. *J. Electroanal. Chem.*, 1994, vol. 365, pp. 267—274. DOI: 10.1016/0022—0728(94)02965—2
140. Xia S. J., Birss V. I. *J. Electroanal. Chem.*, 2001, vol. 500, pp. 562—573. DOI: 10.1016/S0022—0728(00)00415—0
141. Schultze J. W., Vetter K. J. *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, 1971, vol. 75, pp. 470—481. DOI: 10.1002/bbpc.19710750515
142. Härtinger S., Pettinger B., Doblhofer K. *J. Electroanal. Chem.*, 1995, vol. 397, pp. 335—338. DOI: 10.1016/0022—0728(95)04297—5
143. Frumkin A. N. *Potentsialy nulevogo zaryada*. Moskow, Nauka, 1979, p. 260.
144. Frumkin A. N., Petrii O. A., Damaskin B. B. *Dvoynoi sloi i elektrodnyaya kinetika*, pod red. Kazarinova E. M., Moskow, Nauka. 1981, p. 376.
145. Damaskin B. B., Petrii O. A. *Vvedenie v elektrokhimicheskuyu kinetiku*. Moskow, Vysshaya. shkola. 1975, p. 416.
146. Schultze J. W., Vetter K. J. *J. Electroanal. Chem.*, 1973, vol. 44, pp. 63—81. DOI: 10.1016/S0022—0728(73)80515—7
147. Schultze J. W., Koppitz F. D. *Electrochim. Acta*, 1976, vol. 21, pp. 327—336. DOI: 10.1016/0013—4686(76)85022—0
148. Vvedenskii A. V., Morozova N. B. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy*, 2006, vol. 8, ed.: 3, pp. 190—203.
149. Burke L. D. *Gold Bull.*, 2004, vol.37/1—2, pp. 125—135. DOI: 10.1007/BF03215520
150. Patritio E. M., Olivera P. P., Sellers H. *Surf. Sci.*, 1994, vol. 306, pp. 447—458. DOI: 10.1016/0039—6028(94)90085-X
151. Pauling L. *The nature of the chemical bond*, N.Y.: Cornell Univ. Press, 1960, 664 p.
152. Wasileski S. A., Weaver M. J. *J. Electroanal. Chem.*, 2002, vol. 524—525, pp. 219—230. DOI: 10.1016/S0022—0728(02)00651—4
153. Lipkowski J., Shi Z., Chen A., Pettinger B., Bilger Ch. *Electrochim. Acta*, 1998, vol. 43, pp. 2875—2888. DOI: 10.1016/S0013—4686(98)00028—0
154. Foresti M. L., Innocenti M., Forni F., Guidelli R. *Langmuir*, 1998, vol. 14, pp. 7008—7016. DOI: 10.1021/la980692t
155. Popov A. *J. Electroanal. Chem.*, 1995, vol. 384, no. 1—2, pp. 179—181. DOI: 10.1016/0022—0728(94)03715-F
156. Ignaczak A. *J. Electroanal. Chem.*, 1995, vol. 480, pp. 209—218. DOI: 10.1016/S0022—0728(99)00462—3
157. Vega J. A., Smith S., Mustain W. E. *J. Electrochem. Soc.*, 2011, vol. 158, no. 4, pp B439-B354. DOI: 10.1149/1.3543918
158. Milazzo G., Caroli S. *Tables of standard electrode potentials*, New York: John Wiley and Sons, 1978, pp. 229.
159. Hickling A., Hill S. *Trans. Farad. Soc.*, 1950, vol. 46, pp. 557—559. DOI: 10.1039/TF9504600557
160. Conway B. E. *Prog. Surf. Sci.*, 1995, vol. 49, no. 4, pp. 331—452. DOI: 10.1016/0079—6816(95)00040—6
161. Woods R. *Electroanalytical Chemistry*, Ed. Bard A. J., 1977, New York: Marcel Dekker, vol. 9, pp. 27.
162. Juodkazis K., Juodkazyt J., Jasulaitien V., Lukinskas A., Šebeka B. *Electrochem. Commun.*, 2000, vol. 2, pp. 503—507. DOI: 10.1016/S1388—2481(00)00069—2
163. Bellami L. *Infrakrasnye spektry molekul* Per. s angl. V. M. Akimova, Yu. A. Pentina, E. G. Teterina; Ed. D. N. Shigorina, Moskow, Izdat. inostrannoi literatury, 1957, 444 p.
164. Ataka K., Yotsuyanagi T., Osawa M. *J. Phys. Chem. B*, 1996, vol. 100, pp. 10664—10672. DOI: 10.1021/jp953636z
165. Weil K. G. *J. Electrochem. Soc.*, 1963, vol. 110, no. 6, pp. 640—644. DOI: 10.1149/1.2425843
166. Sandoval A. P., Orts J. M., Rodes A., Feliu J. M. *J. Phys. Chem. C*, 2011, vol. 115, pp. 16439—16450. DOI: 10.1021/jp203468n
167. Dyuga G. *Bioorganicheskaya khimiya: Khimicheskie podkhody deistviya fermentov*. Moskow, Mir, 1983, 512 p.
168. Gurskaya G. V. *Struktura aminokislot*. Moskow, Nauka, 1966, 159 p.
169. *Osnovy biokhimii*. Ed. A. A. Anisimov. Moskow, Vysshaya shkola, 1986, pp. 34—35.
170. Doston R., Elliot D., Elliot U., Dzhons K. *Spravochnik biokhimika*, Kiev, Naukova dumka, 1971, p. 108.
171. Nesmeyanov A. N., Nesmeyanov N. A. *Nachala organicheskoi khimii: v 2-t. Moskow, Khimiya, 1974, vol. 2, 623 p.*
172. Zaionts V. I. *Zh. organicheskoi khimii*, 1978, vol. 14, no. 2, pp. 402—409.
173. Batler Dzh. *Ionnye ravnovesiya*, L. Khimiya, 1973, 446 p.
174. Tumanova E. A., Safronov A. Yu. *Elektrokhimiya*, 1998, vol. 34, pp. 170—176.
175. Huerta F., Morallón E., Cases F., Rodes A., Vázquez J. L., Aldaz A. *J. Electroanal. Chem.*, 1997, vol. 421, pp. 179—185. DOI: 10.1016/S0022—0728(96)04820—6
176. Huerta F., Morallón E., Vázquez J. L., Pérez J. M., Aldaz A. *J. Electroanal. Chem.*, 1998, vol. 445, no. 1—2, pp. 155—164. DOI: 10.1016/S0022—0728(97)00542—1
177. Ogura K., Kobayashi M., Nakayama M., Miho Y. *J. Electroanal. Chem.*, 1998, vol. 449, pp. 101—109. DOI: 10.1016/S0022—0728(98)00015—1
178. Kartashova T. V. Diss. cand. chem.nauk. Voronezh, 2007, 203 p.
179. Bobrinskaya E. V., Vvedenskii A. V., Kartashova T. V., Kirilova L. A. *Vestnik VGU. Seriya: Khimiya. Biologiya. Farmatsiya*, 2007, no. 1, pp. 7—16.
180. Bogdanovskaya V. A. *Elektrokhimiya*, 1993, vol. 29, no. 4, pp. 441—447.

181. Ogura K., Nakayama M., Nakaoka K., Nishiha-ta Y. *J. Electroanal. Chem.*, 2000, vol. 482, pp. 32—39. DOI: 10.1016/S0022—0728 (00) 00008—5
182. Ogura K., Kobayashi M., Nakayama M., Miho Y. *J. Electroanal. Chem.*, 1999, vol. 463, pp. 218—223. DOI: 10.1016/S0022—0728 (98) 00458—6
183. Horányi G., Rizmayer E. M. *J. Electroanal. Chem.*, 1986, vol. 198, pp. 393—400. DOI: 10.1016/0022—0728 (86) 90013—6
184. Arihara K., Kitamura F., Ohsaka T., Tokuda K. *J. Electroanal. Chem.*, 2001, vol. 510. — P. 128—135. DOI: 10.1016/S0022—0728 (01) 00498—3
185. Vvedenskii A. V., Kartashova T. V., Bobrin-skaya E. V. *Vestnik VGU. Seriya: Khimiya. Biologiya. Farmatsiya*, 2008, no. 1, pp. 7—14.
186. Liedberg B., Ivarsson B., Lundström I., Salan-eck W. R. *Progr. Colloid and Polymer Sci.*, 1985, vol. 70, pp. 67—75. DOI: 10.1007/BFb0114307
187. Dovbeshko G, Fesenko O, Chegel V, Shirshov Y, Kosenkov D, Nazarova A. *Asian Chem. Let.*, 2006, vol. 10, no. 1—2, pp. 33—44.
188. Horányi G., Rizmayer E. M. *J. Electroanal. Chem.*, 1975, vol. 64, pp. 15—19. DOI: 10.1016/S0022—0728 (75) 80275—0
189. Belevantsev V. I., Tsykunova G. V., Mironov I. V. *Koord. khimiya*, 1985, vol. 11, pp. 478—480.
190. Mironov I. V. *Zh. Neorg. khimii*, 2007, vol. 52, pp. 857—858.
191. Chernyak A. S., Shestopalova L. F. *Zh. neorg. khimii*, 1976, vol. 21, no. 3, pp.851—853.
192. Brown D. H., Smith W. E., Fox P., Stur-rock R. D. *Inorganica. Chim. Acta*, 1982, vol. 67, pp. 27—30. DOI: 10.1016/S0020—1693 (00) 85035—5
193. Kazachenko A. S., Legler E. V., Per'yanova O.V., Vstavskaya Yu.A. *Khim. — farm. zhurnal*, 1999, vol. 33, no. 9, pp. 11—13.

*Бобринская Елена Валерьевна* — к. х. н., доцент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208546, e-mail: elena173.68@mail.ru

*Введенский Александр Викторович* — д. х. н., профессор, зав. кафедрой физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208546, e-mail: alvved@chem.vsu.ru

*Кращенко Татьяна Геннадьевна* — инженер кафе-дры физической химии Воронежского госуниверситета: тел.: +7 (473) 2208546, e-mail: krastchenko@rambler.ru

*Bobrinskaya Elena V.* — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Physical Chemistry, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208546, e-mail: elena173.68@mail.ru

*Vvedenskii Aleksandr V.* — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of Department of Physical Chemistry, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208546, e-mail: alvved@chem.vsu.ru

*Kraschenko Tatyana G.* — Engineer of the Department of Physical Chemistry, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208546, e-mail: krastchenko@rambler.ru