

УДК 541.138

А. М. Шапник, Т. П. Петрова, Г. В. Коршин,  
Б. С. Бальцер

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ РЕДОКС ПАРЫ $Pb(II)/PbO_2$ НА ЗОЛОТОМ ЭЛЕКТРОДЕ ПО ДАННЫМ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

*Ключевые слова:* диоксид свинца, электроосаждение, циклическая вольтамперометрия, вращающийся дисковый электрод.

*Электрохимическое поведение редокс пары  $Pb(II)/PbO_2$  на золотом электроде изучалось при многократном циклировании с различной скоростью развертки потенциала и скоростью вращения электрода в растворе 0,003 М  $Pb(ClO_4)_2$  на фоне 0,1 М  $NaClO_4$ , pH = 5,0. Показано, что в анодной области, предшествующей образованию  $PbO_2$ , формируется интермедиат, количество которого зависит от скорости развертки потенциала. На основе анализа циклических вольтамперограмм и результатов вращающегося дискового электрода, сделан вывод об адсорбционной природе интермедиата. Предложен механизм формирования  $PbO_2$ .*

*Key words:* lead dioxide, electrodeposition, cyclic voltammetry, rotated disk electrode.

*The electrochemical behavior of  $Pb(II)/PbO_2$  redox couple on the gold electrode has been studied by cyclic voltammetry with varying potential scan rates and the rotation speeds. Solution composition was 0.003 M  $Pb(ClO_4)_2$  in the presence of 0.1M  $NaClO_4$  background electrolyte, pH = 5.0. It was shown that in the anode region an intermediate whose generation precedes the formation of  $PbO_2$  is formed. The amount of the electrochemically generated intermediate was observed to depend on the potential scan rate. Based on the analysis of the voltammetric and rotating disk electrode data we concluded about the observed intermediate tends to adsorb on the surface thus affecting ensuing reaction step. The mechanism of the entire sequence of reaction steps leading to  $PbO_2$  formation was proposed as well.*

### Введение

Диоксид свинца  $PbO_2$ , состоящий, как правило, из сросшихся наночастиц, обычно обнаруживают на поверхности водопроводных труб (в состав материала которых входит свинец), подверженных действию хлорированной питьевой воды [1-3]. В то время как свободный хлор широко применяется для дезинфекции, многие системы коммунального обеспечения заменяют хлор на хлорамин, чтобы снизить влияние образующихся побочных продуктов [4]. Из-за сложности превращений  $Pb(II)/PbO_2$  и их причастности к качеству воды важно понять механизм реакций, контролирующих окисление  $Pb(II)$  до  $PbO_2$  и уменьшение последнего. Недавние исследования редокс-системы  $Pb(II)/PbO_2$  в условиях, относящихся к питьевой воде, показали роль  $Pb(III)$ -интермедиатов в образовании поверхностной фазы  $PbO_2$ . Например, восстановление  $PbO_2$  до  $Pb(II)$  с помощью бромидов в кислой среде предположительно протекает в две одноэлектронные ступени с образованием поверхностного интермедиата  $Pb(III)$  [5]. Исследование окисления хлором соединений  $Pb(II)$  в твердом состоянии также предполагает образование промежуточных частиц до образования фазы  $PbO_2$  [6,7]. При систематическом изучении образования и редокс свойств интермедиатов  $Pb(III)$  в системе  $Pb(II)/PbO_2$  был применен метод вращающегося дискового электрода с кольцом в течение электрохимического осаждения и восстановления  $PbO_2$  [8]. Эти результаты показали, что интермедиаты  $Pb(III)$  играют важную роль в реакциях превращения  $Pb(II)$  до  $Pb(IV)$ .

Целью настоящей работы является исследование окислительно-восстановительных свойств

системы  $Pb(II)/PbO_2$  в растворе, содержащем  $Pb(ClO_4)_2$ , на фоне 0,1 М  $NaClO_4$  при значении pH = 5,0, близком к питьевой воде, используя методы циклической вольтамперометрии (ЦВА) и вращающегося дискового электрода.

### Экспериментальная часть

Электрохимические измерения проводили в стеклянной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с разделенными катодным и анодным пространствами. Рабочий электрод представлял собой торец золотого стержня с чистотой металла 99,99%, запрессованного в тефлон. Перед каждым опытом золотой электрод диаметром 1 мм обезжиривали порошком венской извести, промывали проточной и дистиллированной водой, полировали с помощью микроалмазной пасты с размером частиц 1,0 мкм, ополаскивали в этаноле, после чего выдерживали 30 с в концентрированной азотной кислоте, промывали сначала дистиллированной, а затем бидистиллированной водой. Вспомогательным электродом являлась платиновая пластина. Циклические вольтамперограммы (ЦВА) снимали на потенциостате IPC Pro MF на стационарном электроде при скоростях развертки  $V = 0,020 \dots 0,150$  В/с, а также на вращающемся дисковом электроде ( $n = 500 \dots 2000$  об/мин) при скорости развертки потенциала  $V = 0,075$  В/с. В качестве записывающего устройства использовали персональный компьютер. Электрохимические потенциалы измеряли и приведены в статье относительно хлорид-серебряного электрода. Исследуемые растворы готовили из реактивов марки «х.ч.» на бидистиллированной воде. Кислотность растворов измеряли на приборе pH-150M со стеклянным электродом ЭС-10601/7, предварительно отградуированным

по стандартным буферным растворам, с точностью  $\pm 0.05$  единиц pH. Электрохимические исследования проводили в естественно аэрируемых растворах при температуре 293 К.

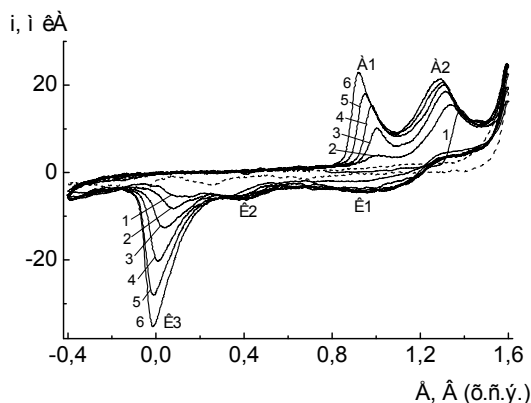


Рис. 1 – Циклические вольтамперограммы для раствора:  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$  – 0,003 М;  $\text{NaClO}_4$  – 0,1 М; pH = 5,0. Номер цикла указан на ЦВА. Штриховой линией обозначена ЦВА для фонового раствора 0,1 М  $\text{NaClO}_4$ .  $V = 0,02$  В/с

На рис. 1 приведена циклическая вольтамперограмма золотого электрода в фоновом растворе 0,1 М  $\text{NaClO}_4$ . Потенциал разворачивали, начиная от стационарного потенциала золотого электрода, в анодном направлении до  $E = 1,6$  В, затем – в катодном направлении. В литературе [9-14] при описании фоновой кривой на ЦВА в анодной области потенциалов выделяют три участка. Очень малые анодные токи в области потенциалов  $< +0,2$  В соответствуют зарядке двойного электрического слоя. Предволна в области потенциалов от  $+0,2$  В до  $+0,8$  В отвечает так называемой «предоксидной» области, которая возникает благодаря образованию субмолекулярного слоя  $\text{AuOH}$ . Основная волна, которая наблюдается при потенциалах  $+0,9...+1,4$  В, связана с образованием поверхностного оксида  $\text{AuO}$ . При потенциалах  $> 1,4$  В ток экспоненциально возрастает благодаря выделению кислорода. При обратном сканировании потенциала фиксируются три катодных пика, один из которых  $K_1$  при  $E = 0,7$  В отвечает восстановлению оксида золота  $\text{AuO}$ . Охарактеризованные области ЦВА можно наблюдать в наших исследованиях, если фоновую кривую записать при  $V = 0,075$  В/с.

Доказательство существования субмолекулярного слоя  $\text{AuOH}$  получено в работах [14, 15]. Начальное окисление монокристаллов золота в области потенциалов  $+0,2...+0,8$  В в слабокислой (pH 5,2), нейтральной (pH 7,2) и щелочной (pH 10,8) средах исследовано методом вольтамперометрии и электроотражения [15]. Относительное положение анодного и катодного пиков на ЦВА и их слабая зависимость от скорости развертки потенциала, а также характер спектров электроотражения позволили авторам сделать вывод, что пики могут быть отнесены к процессу медленной адсорбции-десорбции, который требует небольшое количество заряда. Реакция на поверхности электрода в исследованной области потенциалов в щелочной и нейтральной средах протекает с участием адсорбированных  $\text{OH}^-$ -ионов, в кислой среде – адсорбированных молекул воды. Дальнейшее подтверждение существования субмолекулярного слоя  $\text{AuOH}$  было получено при исследовании адсорбции воды на золотом электроде в растворе 0,1 М  $\text{HClO}_4$  методом электрохимической кварцевой микрогравиметрии [6]. Значительное увеличение массы электрода в области потенциалов  $E = 0,5... 0,9$  В интерпретировалось на основе адсорбции  $\text{H}_2\text{O}$  через водородное связывание с субмолекулярным слоем  $\text{AuOH}$ , генерируемым в «предоксидной» области.

Добавление в фоновый раствор 0,003 М  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$  приводит к изменению профиля ЦВА (рис.1, кривые 1-6), который видоизменяется при многократном циклировании потенциала. На первом цикле (кривая 1) в анодной области, начиная от стационарного потенциала, наблюдается предволна и анодный пиковый ток  $A_2$  при  $E = +1,4$  В, который отвечает окислению ионов  $\text{Pb(II)}$ . На втором цикле в области потенциалов  $+0,8... +1,1$  В появляется новая волна  $A_1$ . С увеличением числа циклов пик тока первой волны  $A_1$  монотонно возрастает, а рост тока окисления ионов  $\text{Pb(II)}$  замедляется, причем отношение токов пиков  $i_{A1}/i_{A2}$  возрастает и на шестом цикле (кривая 6)  $i_{A1}/i_{A2} \approx 1$ . С увеличением скорости развертки потенциала наблюдается изменение профиля анодного пика  $A_1$ : резкий пик трансформируется в предельный ток, при  $V = 0,100$  В/с он размывается, а при  $V = 0,150$  В/с анодный пик  $A_1$  вовсе исчезает (рис. 2).

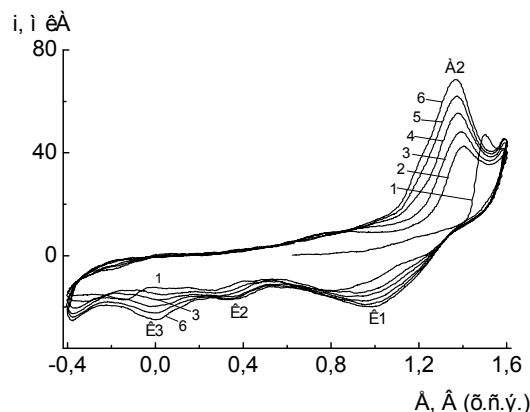


Рис. 2 – Циклические вольтамперограммы для раствора:  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$  – 0,003 М;  $\text{NaClO}_4$  – 0,1 М; pH = 5,0. Номер цикла указан на ЦВА.  $V = 0,150$  В/с

В таблице 1 приведены отношения анодных токов  $A_1$ ,  $A_2$  в зависимости от скорости развертки потенциала для различных циклов. Как следует из таблицы 1, отношение  $i_{A1}/i_{A2}$  возрастает с увеличением числа циклов и уменьшается с увеличением скорости развертки потенциала.

Для выявления природы анодных пиков  $A_1$  и  $A_2$  были построены графики в координатах  $i_{A1} - V^{1/2}$ ,  $i_{A2} - V^{1/2}$  для различных циклов, номер цикла указан на кривой (рис. 3). Как следует из рис. 3, величина тока, отвечающая пику  $A_1$ , практически не

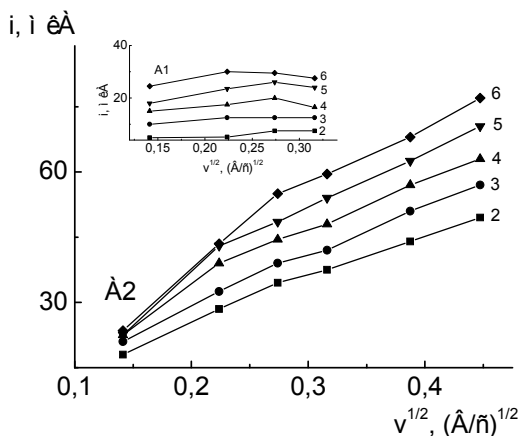
зависит от скорости развертки потенциала для любого цикла, тогда как ток пика А2 возрастает с увеличением скорости развертки потенциала. Независимость тока пика А1 от скорости развертки потенциала позволяет высказать предположение об адсорбционной природе этого пика. В пользу этой гипотезы свидетельствует исчезновение пика А1 с увеличением скорости развертки потенциала (рис. 2). Очевидно, что при больших скоростях развертки промежуточные частицы не накапливаются на поверхности электрода в количестве, необходимом для возникновения пика А1.

**Таблица 1 – Отношение анодных токов А1, А2 при различной скорости развертки потенциала. Состав раствора:  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$  – 0,003 М;  $\text{NaClO}_4$  – 0,1 М; pH = 5,0.**

| $v$ , В/с | $i_{A1} / i_{A2}$ |          |          |
|-----------|-------------------|----------|----------|
|           | 2-й цикл          | 3-й цикл | 4-й цикл |
| 0,020     | 0,275             | 0,476    | 0,680    |
| 0,050     | 0,180             | 0,385    | 0,448    |
| 0,075     | 0,210             | 0,320    | 0,440    |
| 0,100     | 0,200             | 0,290    | 0,340    |

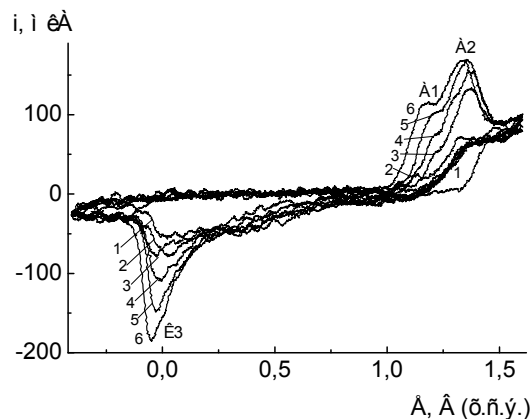
| $v$ , В/с | $i_{A1} / i_{A2}$ |          |
|-----------|-------------------|----------|
|           | 5-й цикл          | 6-й цикл |
| 0,020     | 0,800             | 1,040    |
| 0,050     | 0,546             | 0,690    |
| 0,075     | 0,580             | 0,540    |
| 0,100     | 0,440             | 0,460    |



**Рис. 3 – Зависимость  $i_{A1} - v^{1/2}$ ,  $i_{A2} - v^{1/2}$  для различных циклов. Состав раствора:  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$  – 0,003 М;  $\text{NaClO}_4$  – 0,1 М; pH = 5,0**

На рис. 1 в катодной области наблюдаются три катодных пика К1, К2 и К3. При малой скорости развертки потенциала  $V = 0,020$  В/с ток катодных пиков К1 и К2 практически не зависит от числа циклов сканирования, тогда как ток катодного пика К3 возрастает с увеличением числа циклов. С ростом скорости развертки потенциала (рис.2) токи пиков К1 и К2 начинают возрастать, а ток катодного пика К3 уменьшается. Это позволяет предположить, что ток пика К3 обусловлен не только восстановлением частиц  $\text{PbO}_2$ , образующихся на поверхности электрода в области потенциалов пика А2, величина ко-

торого устойчиво возрастает с увеличением скорости развертки потенциала в отличие от пика К3. По-видимому, катодный пик К3 соответствует как восстановлению  $\text{PbO}_2$ , так и восстановлению интермедиата, формирующегося в области потенциалов пика А1. Исчезновение интермедиата с увеличением скорости развертки потенциала (рис. 2) приводит к уменьшению величины тока пика К3.



**Рис. 4 – Циклические вольтамперограммы, записанные на вращающемся золотом электроде при  $n = 2000$  об/мин. Номер цикла указан на ЦВА.  $V = 0,075$  В/с. Состав раствора:  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$  – 0,003 М;  $\text{NaClO}_4$  – 0,1 М; pH = 5,0**

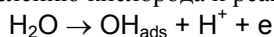
На рис. 4 в качестве примера приведены ЦВА многократного циклирования, записанные на вращающемся дисковом электроде. При увеличении скорости вращения электрода от 500 до 2000 об/мин анодные пики А1, А2 и катодный пик К3 возрастают, а катодные пики К1, К2 исчезают. Значения токов А1, А2 и К3, соответствующие 6 циклу сканирования потенциала при различной скорости вращения электрода, приведены в таблице 2.

Используя значения токов шестого цикла, построены графические зависимости в координатах  $i - n^{1/2}$  (рис. не приводится). Для пика А2 ток пропорционален  $n^{1/2}$  и, следовательно, процесс контролируется конвективной диффузией [16]. Ток пика А1 слабо зависит от скорости вращения электрода и, очевидно, процесс протекает в кинетическом режиме, что касается пика К3, то электродный процесс в этой области потенциалов протекает в диффузионно-кинетическом режиме. Сделанные выводы справедливы для электродных процессов, протекающих при скорости развертки  $V = 0,075$  В/с.

**Таблица 2 – Значения токов А1, А2, К3 при различной скорости вращения дискового электрода (6-ой цикл сканирования потенциала).  $V = 0,075$  В/с. Состав раствора:  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$  – 0,003 М;  $\text{NaClO}_4$  – 0,1 М; pH = 5,0**

| $n$ , об/мин | $i_{A1}$ , мкА | $i_{A2}$ , мкА | $i_{K3}$ , мкА |
|--------------|----------------|----------------|----------------|
| 500          | 90             | 90             | 125            |
| 1000         | 107            | 120            | 163            |
| 1500         | 113            | 150            | 175            |
| 2000         | 113            | 170            | 188            |

Приведенные экспериментальные результаты, полученные методом циклической вольтамперометрии и вращающегося дискового электрода, позволяют предположить, что пик A1 возникает в результате образования интермедиата, формирующегося на поверхности электрода. Отметим, что пик A1 в области потенциалов +0,9 ... +1,1 В (рис. 1) возникает только на втором цикле и, как показано в работе [8], в растворах с значением pH > 2. В исследованиях, выполненных в растворах HClO<sub>4</sub> на золотом электроде, на ЦВА обсуждаемая волна визуально не обнаруживается [11-14], однако скорость осаждения PbO<sub>2</sub> возрастает при многократном циклировании. Как считают авторы, электроосаждение PbO<sub>2</sub> протекает со значительной скоростью только при потенциалах, соответствующих одновременно выделению кислорода и реакция

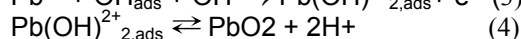
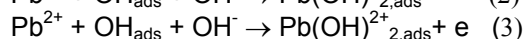
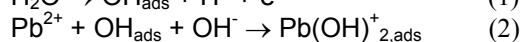
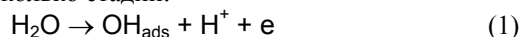


является необходимой ступенью в образовании и росте PbO<sub>2</sub>. Некоторые авторы обозначают адсорбированные гидроксил радикалы как AuOH, и считают, что они проявляют электрокаталитические свойства и являются предпосылкой для многочисленных анодных реакций с переносом кислорода, включая реакцию окисления Pb(II) до PbO<sub>2</sub> [18-23]. Не исключается, что OH<sup>•</sup> радикалы могут возникнуть после первого цикла на поверхности электрохимически осажденного PbO<sub>2</sub> [8] и следующей химической стадией является взаимодействие гидроксил радикалов с ионами свинца (II) с образованием интермедиата, который затем окисляется электрохимически с образованием PbO<sub>2</sub>.

Возникает вопрос, каков состав интермедиата? Краткий обзор литературных источников, в которых использовался вращающийся дисковый электрод с кольцом для обнаружения интермедиатов, представлен в [17]. Авторы последней работы, исследуя осаждение и восстановление PbO<sub>2</sub> из ацетатных растворов, обнаружили на кольце растворимые виды Pb(IV) [17]. Образование Pb(IV) интерпретировалось как доказательство существования интермедиата Pb(III), который подвергается быстрому диспропорционированию с образованием видов Pb(II) и Pb(IV). Возникновение растворимых интермедиатов наблюдалось при анодном электроосаждении и катодном растворении PbO<sub>2</sub> в растворах HClO<sub>4</sub> [12]. Растворимыми интермедиатами являются соединения Pb(IV) в виде PbO<sup>2+</sup> или Pb(OH)<sub>2</sub><sup>2+</sup>, а также частицы Pb(III) в виде адсорбированного интермедиата при осаждении PbO<sub>2</sub>. В общем, исследования по обнаружению интермедиатов в процессе осаждения и восстановления PbO<sub>2</sub> выполнены в растворах, содержащих азотную, серную, хлорную, уксусную кислоты. В отличие от цитируемых работ в [8], исследования проведены в растворах с различной кислотностью (pH = 3...5) на фоне 0,1 М NaClO<sub>4</sub>. Как показано в этой работе осаждение и восстановление PbO<sub>2</sub> сопровождается образованием по крайней мере двух интермедиатов. Один из них представляет собой растворимое соединение Pb(III), которое подвергается в дальнейшем трансформации с образованием иммобилизованных наночастиц PbO<sub>2</sub>. Образование этого интермедиата ус-

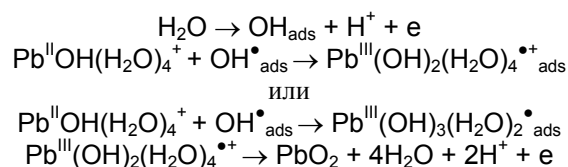
коряется гидроксил радикалами OH<sup>•</sup>. Из анализа приведенных данных, полученных методом вращающегося дискового электрода с кольцом, очевидно, что наиболее вероятным интермедиатом является растворимое соединение Pb(III).

Все имеющиеся литературные данные, которые рассматривают механизм электроосаждения диоксида свинца из кислых растворов [11], можно подразделить на две группы. В более ранних работах приводится схема осаждения, которая включает несколько стадий:



и предполагается, что продукты реакций (2) и (3) нерастворимы и адсорбируются на электроде. В более поздних работах [8, 12, 17], показано существование растворимых интермедиатов, генерируемых в процессе осаждения диоксида свинца. Однако, только в работе [8] рассматривается химическая природа интермедиата, в которой для установления состава и структуры интермедиата было проведено квантово-химическое моделирование реакций с участием ионов Pb(II) и Pb(III). Квантово-химические расчеты показали, что в водном растворе термодинамически наиболее вероятным является существование ионов свинца(II) в виде аквагидроксокомплексов Pb(OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub><sup>+</sup> и Pb(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, которые, окисляясь гидроксил радикалами, образуют интермедиаты Pb(III) состава Pb<sup>III</sup>(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub><sup>•+</sup>, Pb<sup>III</sup>(OH)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub><sup>•</sup>.

Основываясь на полученных нами экспериментальных данных, и учитывая результаты квантово-химических расчетов [8], электроосаждение диоксида свинца можно представить схемой:



Таким образом, полученные экспериментальные данные позволяют сделать следующие выводы:

1. На циклической вольтамперограмме при многократном циклировании перед пиком осаждения PbO<sub>2</sub> возникает пик A1, который соответствует формированию интермедиата.

2. Исчезновение пика A1 на ЦВА с увеличением скорости развертки потенциала, а также характер графических зависимостей  $i_{A1} - V^{1/2}$ ,  $i_{A1} - n^{1/2}$  свидетельствуют о формировании интермедиата на поверхности электрода.

3. При катодном сканировании потенциала на ЦВА наблюдаются три пика K1, K2, K3, причем пик K3 соответствует восстановлению PbO<sub>2</sub>, осажденному на электродной поверхности. Катодный пик K3 уменьшается с увеличением скорости развертки потенциала, и, по-видимому, ток пика K3 обусловлен как восстановлением PbO<sub>2</sub>, так и восстановлением интермедиата, концентрация которого

уменьшается с увеличением скорости развертки потенциала.

4. Процесс осаждения  $PbO_2$  состоит из нескольких стадий. Первая стадия включает образование адсорбированных гидроксил радикалов. На второй стадии гидроксил радикалы взаимодействуют с ионами свинца (II) с образованием адсорбированного интермедиата, который на следующей стадии десорбируется и окисляется электрохимически до  $PbO_2$ .

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение 14.B37.21.1939).

### Литература

1. D.A. Lytle, M.R. Schock, *J. Am. Water Works Assoc.*, **97**, 102–114 (2005);
2. M. Edwards, A. Dudi, *J. Am. Water Works Assoc.*, **96**, 169–81 (2004);
3. E.J. Kim, J.E. Herrera, *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 6054–6061 (2010);
4. C.J. Seidel, M.J. McGuire, M. J.; S.Via.S. Summers, *J. Am. Water Works Assoc.*, **97**, 87–97 (2005);
5. Y.P. Lin, R.L. Valentine, *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 3895–3900 (2010);
6. H. Liu, G. V. Korshin, J. F. Ferguson, *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 3241–3247 (2008);
7. H. Liu, G. V. Korshin, J. F. Ferguson, *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 3278–3284 (2009);
8. 10. H.Liu, A.M. Kuznetsov, A.N. Masliy, J.F. Ferguson, G.V. Korshin, *Environ. Sci. Technol.*, **46**, 1430–1438 (2012);
9. H. Angerstein- Kozlowska, B.E. Conway, *Electrochimica Acta*, **31**, 1051-1061 (1986);
10. R. Schumacher, G. Borges, K.K. Kanazawa, *Surface Science*, **163**, L621-L626 (1985);
11. H. Chang, D.C. Johnson, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 17-22 (1989);
12. H. Chang, D.C. Johnson, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 23-27 (1989);
13. I-H. Yeo, Y.S. Lee, D.C. Johnson, *Electrochimica Acta*, **37**, 1811-1815 (1992);
14. J.S. Gordon, D.C. Johnson, *J. Electroanal. Chem.*, **365**, 267-274 (1994);
15. G. N. Huong, C. Hinnen, J. Lecoer, *J. Electroanal. Chem.*, **106**, 185-191 (1980);
16. Ю.В. Плесков, В.Ю. Филиновский, *Вращающийся дисковый электрод*. М.: Наука, 1972, 343 с;
17. S.A. Campbell and L.M. Peter, *J. Electroanal. Chem.*, **306**, 185-194 (1991);
18. J.E. Vitt; L.A. Larew, D.C. Johnson, *Electroanalysis*, **2**, 21-30 (1990);
19. L.D. Burke, J.F. O'Sullivan, *Electrochim. Acta*, **37**, 2087-2094 (1992);
20. L.D. Burke, B.H. Lee, *J. Electroanal. Chem.*, **330**, 637-661 (1992);
21. I-H. Yeo, D.C. Johnson, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1973-1977 (1987);
22. H. Chang, D. C. Johnson, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2452-2457 (1990);
23. L.A. Larew, J.S. Gordon, Y-L. Hsiao, D.C. Johnson, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3071-3078 (1990).

© **А. М. Шапник** – к.х.н., инж. I категории каф. неорганической химии КНИТУ, manushya@inbox.ru; **Т. П. Петрова** – к.х.н., доц. каф. неорганической химии КНИТУ; **Г. В. Коршин** – проф., Department of Civil and Environmental Engineering, Box 352700, University of Washington, Seattle, WA 98195-2700, United States, korshin@uw.edu; **Б. С. Бальцер** – студ. КНИТУ.