

УДК 541.138:537.311.6

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ

Б. М. Графов, Е. А. Укше

Обзор работ по теории электрохимического импеданса. Рассмотрены электрические цепи переменного тока эквивалентные электрохимической реакции, идущей через адсорбционное состояние для обратимых и необратимых систем. Обсуждено динамическое адсорбционное уравнение неравновесного электрода. Теоретические схемы сопоставлены с экспериментальными данными для системы иод — иодид.

Библиография — 59 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1979
II. Импеданс замедленных электрохимических реакций	1980
III. Импеданс электрохимических реакций, осложненных адсорбцией	1981
IV. Импеданс неравновесных электрохимических систем	1984

I. ВВЕДЕНИЕ

Применение переменного тока в электрохимии имеет длительную историю. Первые работы в этом направлении были начаты еще в XIX столетии и были связаны с измерением электропроводности электролитов¹. Однако уже в то время было замечено, что полное сопротивление электрохимической ячейки переменному току включает сопротивление границы электрод — электролит. В работах Варбурга и Крюгера^{2,3} были получены уравнения электродного импеданса в частном случае диффузионного контроля протекающих на электроде процессов, и делались попытки его измерения. Однако отсутствие достаточно глубокого понимания механизма электрохимических реакций и надежной экспериментальной техники обусловило сравнительно слабое развитие этого направления — переменный ток в течение длительного времени использовался исключительно для кондуктометрических исследований.

Решающий перелом наступил лишь после работ А. Н. Фрумкина и сотр.^{4,5}, в которых впервые путем прямых измерений в переменном токе была определена емкость двойного электрического слоя идеально-поляризуемого ртутного электрода и обнаружен минимум емкости в разбавленных водных растворах при потенциале нулевого заряда, что явилось экспериментальным подтверждением теории диффузного двойного слоя. Несколько позже в работах Долина, Эршлера и Фрумкина⁶⁻⁸ переменный ток был использован для исследования кинетики выделения водорода на платиновом электроде. Эти работы положили начало широкому использованию переменного тока в электрохимической кинетике⁹⁻²¹. Количественные измерения импеданса хорошо поляризуемых электродов в последнее время получили новое развитие и подробно рассматривались в ряде обобщающих публикаций²²⁻²⁷.

II. ИМПЕДАНС ЗАМЕДЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Основным свойством ячеек с идеально-поляризуемыми электродами является то, что их импеданс соответствует простейшей цепи переменного тока, составленной из последовательно включенных сопротивления элект-

тролита (R_s) и емкости двойного слоя (C_d) (рис. 1а):

$$Z = R_s + (j\omega C_d)^{-1}. \quad (1)$$

Скорость релаксации двойного слоя в растворах оказывается достаточно большой, так что даже при частотах порядка нескольких мегагерц

величина C_d (так же, как и R_s) не зависит от частоты переменного тока^{28, 29}. Что касается сравнительно медленных электродных процессов, то здесь можно выделить три классических механизма:

1). Электрохимическая реакция, не сопровождающаяся адсорбцией реагентов — импеданс Эршлера — Рэндлса³⁰⁻³². Графическая схема процесса показана на рис. 2а, а эквивалентная цепь переменного тока на рис. 1б. Соответствующее аналитическое выражение им-

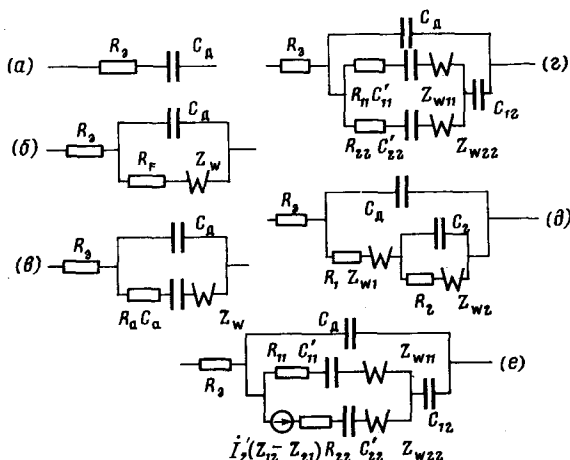


Рис. 1. Эквивалентные цепи переменного тока

педанса имеет вид:

$$Z = R_s + \{j\omega C_d + [R_F + \tilde{W}/\sqrt{j\omega}]^{-1}\}^{-1}, \quad (2)$$

где

$$R_F = RT/(nF)^2 V_0 \quad (3)$$

— сопротивление переноса заряда;

$$\tilde{W} = RT/(nF)^2 c_0 \sqrt{D} \quad (4)$$

— постоянная Варбурга; V_0 — поток обмена реакции переноса заряда; c_0 — концентрация электрохимически активных частиц в объеме электролита; D — их коэффициент диффузии; F — число Фарадея; n — число зарядов, переносимых в электрохимической реакции вида



Выражение, стоящее в (2) в квадратных скобках, называется фарадеевским импедансом (Z_F).

2). Адсорбционный процесс без электрохимической реакции — импеданс Фрумкина — Мелик — Гайказяна^{33, 34}. Графическая схема процесса дана на рис. 2б, а эквивалентная цепь переменного тока — на рис. 1в

$$Z = R_s + \{j\omega C_d + [R_a + \tilde{W}_a/\sqrt{j\omega} + (j\omega C_a)^{-1}]^{-1}\}^{-1}. \quad (6)$$

Здесь

$$\left. \begin{aligned} R_a &= RT/q_A^2 V_0; C_a = q_A^2 / \tilde{\mu}_A, \\ \tilde{W}_a &= RT/q_A^2 c_0 \sqrt{D}; \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

q — заряд электрода, A — количество вещества в адсорбированном состоянии, μ — электрохимический потенциал адсорбированного вещества, $q_A = (\partial q / \partial A)_\phi$, $\tilde{\mu}_A = (\partial \mu / \partial A)_\phi$. Здесь C_d и C_a составляют емкость двойного слоя, причем, если зарядение емкости C_d протекает быстро, то емкость C_a заряжается медленно и кинетика ее заряжения определяется

скоростью адсорбции (R_a) и диффузии (\bar{W}_a) адсорбирующихся частиц, например, дипольных органических молекул.

3). Электрохимическая реакция, осложненная химической реакцией — импеданс Геришера³⁵⁻³⁷. В этом случае, в отличие от импеданса Эршлера — Рэндлса, электрохимически активные частицы появляются в околоэлектродном пространстве как за счет диффузии, так и за счет химической реакции, например, реакции разложения комплексного соединения. Поэтому импеданс Варбурга в обычной схеме (рис. 1б) замещается на комплексное сопротивление, зависящее от частоты более сложным образом (см., например,⁴³).

III. ИМПЕДАНС ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, ОСЛОЖНЕННЫХ АДСОРБЦИЕЙ

С 1961 г. получила развитие теория импеданса электрохимических реакций, осложненных адсорбцией^{21, 38-47}. На рис. 2в приведена графическая схема реакции, идущей через адсорбированное состояние. Особенностью таких процессов является то, что перенос заряда от реагирующей частицы к металлу в общем случае может идти в две стадии. На первой стадии (линия s_1a) окисленная форма из состояния вблизи поверхности электрода (точка s_1) переходит в адсорбированное состояние (точка a). При этом переносится заряд n_1 . На второй стадии (линия as_2) вещество из адсорбированного состояния переходит в виде восстановленной формы в состояние вблизи поверхности электрода (точка s_2). При этом переносится заряд n_2 . Суммарное число электронов, сообщаемое через внешнюю цепь электроду при переходе реагирующего вещества из точки s_1 в точку s_2 в условиях постоянства потенциала, равно n , так что

$$n_1 + n_2 = n; \quad (8)$$

при этом n_1 и n_2 не обязательно должны быть целыми числами. Только их сумма n является целым числом. Величины n_1 и n_2 являются макроскопическими характеристиками — они определяют количества электронов, которые в среднем сообщаются электроду через внешнюю цепь при переходе иона или молекулы поверхностно-активного вещества из одного состояния в другое.

Следуя Лоренцу³⁹, обозначим

$$n_1 = ln; \quad n_2 = (1-l)n \quad (9)$$

Коэффициенты l и $1-l$ характеризуют относительную долю заряда, переносимую на каждой из двух адсорбционных стадий. Перенос заряда на отдельных стадиях электрохимической реакции может быть связан с адсорбционными характеристиками системы^{21, 48}:

$$l = \frac{\Gamma_{1\mu_1} + \Gamma_{1\mu_2}}{\Gamma_{1\mu_1} + \Gamma_{2\mu_2} + \Gamma_{1\mu_2} + \Gamma_{2\mu_1}}, \quad (10)$$

где Γ_1 и Γ_2 — соответственно гиббсовские адсорбции окисленной и восстановленной форм, а μ_1 и μ_2 — их химические потенциалы, причем $\Gamma_{1\mu_2} = \Gamma_{2\mu_1}$. Это соотношение позволяет вычислить перенос заряда из термодинамических данных о полных зарядах обратимого электрода. Такие расчеты были, например, сделаны для переноса заряда при адсорбции ионов H^+ и атомов водорода на платиновом электроде⁴⁸. Оказалось, что

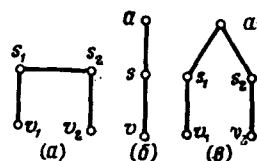


Рис. 2. Графические схемы электродных процессов

в этой системе параметр l сильно изменяется с потенциалом, а также зависит от состава и pH раствора. Во многих случаях l больше единицы. Иными словами, при адсорбции H^+ -иона на последний может переноситься избыточный отрицательный заряд.

Импеданс электрохимической реакции, протекающей через две адсорбционные стадии, удастся вычислить, используя метод эквивалентного многополюсника и соотношения взаимности Онзагера^{21, 43, 44}. Хотя электрохимическая ячейка с точки зрения теории электрических цепей всегда представляет собой двухполюсник (диод), при наличии двухстадийного процесса каждой из этих стадий отвечает свой ток (I_1, I_2). Но, поскольку адсорбционные процессы не протекают независимо, так как речь идет о превращениях одного и того же вещества, то токи I_1 и I_2 взаимно связаны. Это обстоятельство может быть выражено с помощью соотношений между током и поляризацией, аналогичных уравнениям четырехполюсника:

$$\Delta\varphi = Z_{11}I_1 + Z_{12}I_2, \quad (11)$$

$$\Delta\varphi = Z_{21}I_1 + Z_{22}I_2.$$

Здесь Z_{11} и Z_{22} — входные импедансы двух адсорбционных процессов (s_1a и s_2a), а Z_{12} и Z_{21} описывают взаимное влияние этих процессов.

Уравнения (11) характеризуют четырехполюсник, являющийся электрическим эквивалентом рассматриваемого процесса. Особенность этого четырехполюсника состоит в том, что напряжение на обеих парах его зажимов одинаково и равно $\Delta\varphi$. Уравнения (11) выражают по существу феноменологический закон неравновесной термодинамики в применении к электрохимическим реакциям. Поскольку система в отсутствие переменного тока находится в равновесии, то должно соблюдаться соотношение Онзагера $Z_{12} = Z_{21}$ (равенство перекрестных кинетических коэффициентов). Непосредственные вычисления для процесса, схематически показанного на рис. 2б, показывают, что частотная зависимость коэффициентов Z_{12} и Z_{21} в самом деле одинакова, а их равенство может быть подтверждено независимым путем на основе анализа адсорбционного уравнения Гиббса (точнее, как следствие равенства перекрестных производных гиббсовских адсорбций двух форм по химическим потенциалам $\Gamma_{1\mu_2} = \Gamma_{2\mu_1}$ ^{21, 46}).

Фарадеевский импеданс, вычисленный с помощью уравнений (11), может быть записан в виде

$$Z_\Phi = \frac{Z_{11}Z_{22} - Z_{12}^2}{Z_{11} + Z_{22} - 2Z_{12}}, \quad (12)$$

где

$$Z_{11} = R_{11} + \tilde{W}_{11}/\sqrt{j\omega} + (j\omega C_{11})^{-1}, \quad (13)$$

$$Z_{22} = R_{22} + \tilde{W}_{22}/\sqrt{j\omega} + (j\omega C_{22})^{-1}, \quad (14)$$

$$Z_{12} = -(j\omega C_{12})^{-1}, \quad (15)$$

а коэффициенты R_{11} , C_{11} , \tilde{W}_{11} и т. п. выражаются через параметры, характеризующие электрохимическую реакцию

$$R_{ii} = RT/(n_i F)^2 V_{i0}; \tilde{W}_{ii} = RT/(n_i F)^2 c_{i0} \sqrt{D_i}; C_{ik} = n_i n_k F^2 / \mu_A, \quad (16)$$

где $i, k = 1, 2$. Эквивалентная цепь переменного тока для рассматриваемого процесса может быть, например, построена как показано на рис. 1г. Причем в этом случае

$$(C'_{ii})^{-1} = C'_{ii}^{-1} + C'_{ik}^{-1} (i \neq k). \quad (17)$$

Чтобы представить фарадеевский импеданс в достаточно компактной аналитической форме, введем следующие обозначения:

$$l/(1-l) = \xi, \quad (18)$$

$$c_{10} \sqrt{D_1/c_{20}} \sqrt{D_2} = r; \quad V_{10}/V_{20} = p \quad (19)$$

Тогда уравнение (12) можно привести к виду

$$Z_{\Phi} = \frac{\tilde{W}_{11} C_{11}^{-1} (1+r) \xi^2 x^3 + [R_{11} C_{11}^{-1} (1+p) + \tilde{W}_{11}^2 r] \xi^2 x^2 + R_{11} \tilde{W}_{11} (p+r) \xi^2 x + p R_{11} \xi^2}{C_{11}^{-1} (1+\xi)^2 x^2 + \tilde{W}_{11} (1+r \xi^2) x + R_{11} (1+p \xi^2)} \quad (20)$$

где $x = (j\omega)^{-1/2}$.

Большой интерес представляет случай, когда эффективный перенос заряда на одной из стадий незначителен. Когда адсорбция окисленной формы не сопровождается заметным переносом заряда, т. е. если

$$\xi \ll 1; \quad n_2 \simeq n \quad (21)$$

имеем

$$Z_{\Phi} = R_{22} + \frac{\tilde{W}_{22}}{V j\omega} + \frac{1}{j\omega C_{22} + [R_{11} \xi^2 + \tilde{W}_{11} \xi^2 / V j\omega]^{-1}} \quad (22)$$

где $R_{11} \xi^2 = RT/(nF)^2 V_{10}$, $\tilde{W}_{11} \xi^2 = RT/(nF)^2 c_{10} \sqrt{D_1}$. Аналогичным образом, если перенос заряда осуществляется преимущественно на стадии адсорбции окисленной формы, то

$$\xi \gg 1; \quad n_1 \simeq n, \quad (23)$$

и

$$Z_{\Phi} = R_{11} + \frac{\tilde{W}_{11}}{V j\omega} + \frac{1}{j\omega C_{11} + [p R_{11} + r \tilde{W}_{11} / V j\omega]^{-1}}, \quad (24)$$

причем $p R_{11} = RT/(nF)^2 V_{20}$, $r \tilde{W}_{11} = RT/(nF)^2 c_{20} \sqrt{D_2}$. Оба уравнения (22) и (24) соответствуют одной и той же эквивалентной цепи (рис. 1*б*).

Полученные результаты могут быть использованы для анализа электродной реакции на платине в системе иод — иодид. Импеданс этой системы изучался в ⁴⁹⁻⁵². Феттер ⁴⁹ и Тягай с сотр. ⁵² пришли к заключению, что электродная реакция осуществляется по механизму разряд — рекомбинация, причем стадия разряда является замедленной. Лопис и сотр. ⁵⁰ показали, что экспериментальные данные отвечают эквивалентной схеме рис. 1*б*. Годограф входного импеданса ячейки имеет вид, показанный на рис. 3. Дане и др. ⁵¹ находили из данных по импедансу ток обмена электрохимической реакции, полагая, что сопротивление R_b равно диаметру полуокружности, показанной на рис. 3 пунктиром, а $i_0 = RT/FR_b$. Изучение зависимости i_0 от концентрации ионов I^- и растворенного иода привело авторов ⁵¹ к выводу, что реакция идет по схеме разряд — электрохимическая десорбция. Эта точка зрения была подтверждена также другими методами, причем было показано, что токи обмена обеих стадий сравнимы по величине ⁵³.

Как было показано ранее ²¹, механизмы разряд — рекомбинация и разряд — электрохимическая десорбция приводят к одинаковой цепи переменного тока (рис. 1*г*). Если диффузия ионов I^- не дает заметного вклада в импеданс (достаточно концентрированный раствор), а заряд переносится преимущественно на первой стадии, так что $n_2 \simeq 0$, а $n_1 \simeq 2$, то схема рис. 1*г* преобразуется в схему рис. 1*б*, для которой $Z_{w1} = 0$. Скорости обеих адсорбционных стадий, характеризуемые сопротивлениями R_1 и R_2 , сравнимы по величине (см. рис. 3), что согла-

суется с результатами работы⁵³. Таким образом, на основе уравнения (24) удается объяснить экспериментальные данные различных авторов по импедансу границы Pt/I₂, KI, H₂SO₄ с единой точки зрения. Анало-

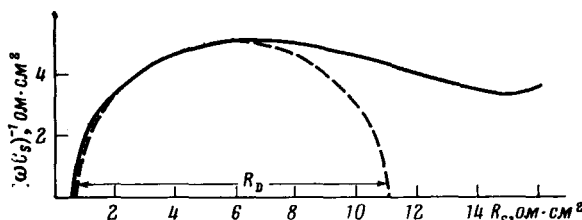


Рис. 3. Годограф импеданса границы Pt/(1 N H₂SO₄ + 3,5 · 10⁻⁵ моль/см³ KI + 0,46 · 10⁻⁶ моль/см³ I₂) при 25°С (по данным⁵⁰). Параметры импеданса: R₀ = 0,7 ом·см², R₁ = 9,8 ом·см², R₂ = 3,5 ом·см², W₁ = 0, W₂ = 95,5 ом·см²·сек^{-1/2}, C_д = 3 мкф/см², C₂ = 31 мкф/см². Диаметр пунктирной полуокружности ≈ 10,2 ом·см²

гично ведет себя граница C, I₂/α-AgI с твердым электролитом⁵⁴. Эквивалентная схема фарадеевского процесса в такой системе совпадает с показанной на рис. 1з. Параметры импеданса приведены в таблице. В данном случае существенна как диффузия ионов I⁻, идущая по де-

Параметры электродного импеданса системы I₂/AgI⁵⁴

t, °C	C _д , мкф/см ²	C ₂ , мкф/см ²	R ₁ , ом·см ²	R ₂ , ом·см ²	W ₁ , ом·см ² /сек ^{1/2}	W ₂ , ом·см ² /сек ^{1/2}
197	46,3	15,9	0,10	0	98	2160
363	58,0	17,6	0,19	0	210	1180
498	64,5	20,8	0,20	0	130	590
549	79,6	21,5	0,20	0	92	325
618 (расплав)	102	—	0,045	0	63	—

фектам решетки, так и диффузия молекулярного иода. Первой отвечает импеданс Z_{w2}, второй — Z_{w1}. Это вытекает из того, что при плавлении кристалла импеданс Z_{w2} снижается до нуля, поскольку в переносе теперь начинают участвовать все ионы I⁻.

IV. ИМПЕДАНС НЕРАВНОВЕСНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Исследование свойств электрохимического импеданса сложных систем показало необходимость использования принципов неравновесной термодинамики, и в частности, соотношений взаимности Онзагера. Оказалось, что из соотношений Онзагера и адсорбционного уравнения обратимого электрода можно получить динамическое адсорбционное уравнение необратимого электрода⁵⁵. В самом деле, для идеально-обратимого электрода можно написать адсорбционное уравнение Гиббса

$$-d\gamma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2. \quad (25)$$

Величины химических потенциалов окисленной и восстановленной форм можно выразить через электрохимические ($\tilde{\mu}$) и электрический (ϕ) потенциалы, т. е.

$$-d\gamma = \Gamma_1 d(\tilde{\mu}_1 + z_1 F\phi) + \Gamma_2 d(\tilde{\mu}_2 + z_2 F\phi). \quad (26)$$

Если адсорбированные частицы находятся в равновесии с адсорбционным слоем, то для схемы реакции, отвечающей рис. 2д, имеем⁵⁵:

$$-d\gamma = \Gamma_1 d(\tilde{\mu}_a + z_1 F\phi) + \Gamma_2 d(\tilde{\mu}_a + z_2 F\phi), \quad (27)$$

причем $\tilde{\mu}_a$ — электрохимический потенциал адсорбированных частиц, а z_1 и z_2 их заряды. Из (27) непосредственно следует²¹:

$$-d\gamma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 + Q'd\eta_1 + Q'd\eta_2, \quad (28)$$

где Q' и Q'' — полные термодинамические заряды электрода⁵⁶, η_1 и η_2 — перенапряжения на первой и второй адсорбционных стадиях.

Это уравнение получено применительно к равновесным условиям. Оно остается справедливым и для неравновесных электродов (т. е. при наложении постоянного тока), если выполняются два следующих условия: а) при протекании постоянного тока механизм электродного процесса не изменяется; б) процессы в поверхностном слое протекают достаточно быстро, так что термодинамические свойства этого слоя однозначно определяются потенциалом электрода и электрохимическими потенциалами адсорбированных частиц. Иными словами, предполагается, что независимо от того, имеется или нет равновесие между поверхностным и объемным состояниями, состояние поверхностного слоя остается той же самой функцией своих поверхностных переменных.

Если электрохимическая система в отсутствие переменного тока не является равновесной, например, при наложении постоянного потенциала, то соотношения Онзагера перестают выполняться, хотя представление фарадеевского процесса с помощью эквивалентного многополюсника по-прежнему возможно. Общий импеданс электрохимической реакции, идущей через адсорбированное состояние, в этом случае равен

$$Z_\Phi = \frac{Z_{11}Z_{22} - Z_{12}Z_{21}}{(Z_{11} + Z_{22}) - (Z_{12} + Z_{21})}, \quad (29)$$

причем $Z_{12} \neq Z_{21}$. Формально импеданс Z_Φ также может быть представлен в виде дробно-рациональной функции от $(j\omega)^{-1/2}$, в которой числитель представляет собой полином третьей степени, а знаменатель — полином второй степени. Таким образом, характер частотной зависимости импеданса не зависит от степени обратимости системы по постоянному току и определяется исключительно механизмом электрохимического процесса. Коэффициенты дробно-рациональной функции будут изменяться в зависимости от величины поляризации в постоянном токе. Определить эту зависимость можно, исходя из конкретной модели реакции.

Ввиду неравенства Z_{12} и Z_{21} эквивалентная цепь переменного тока типа показанной на рис. 1г должна включать зависимый источник тока (см., например,⁵⁷). Таким образом, для необратимых систем могут быть построены апериодические эквивалентные цепи, аналогичные тем, которые были предложены Баркером^{58, 59} для обратимых систем.

Развитие теории электрохимического импеданса открывает широкие возможности для применения переменного тока в электрохимической кинетике при изучении сложных реакций, сопровождающихся адсорбцией как вблизи равновесия, так и при наложении постоянного тока.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Kohlrausch, Wied. Ann. Phys., 60, 315 (1897).
2. E. Warburg, Там же, 67, 493 (1899).
3. F. Kruger, Z. Phys. Chem., 45, 1 (1903).
4. M. Proskurnin, A. Frumkin, Trans. Faraday Soc., 31, 110 (1935).
5. М. Ворсина, А. Н. Фрумкин, ДАН, 24, 918 (1939).
6. P. Dolin, B. Ershler, Acta physicochim. URSS, 13, 747 (1940).
7. P. Dolin, B. Ershler, A. Frumkin, Там же, 13, 779 (1940).
8. A. Frumkin, P. Dolin, B. Ershler, Там же, 13, 793 (1940).
9. D. Grahame, J. Electrochem. Soc., 99, 3700 (1952).
10. П. Делахей, Новые приборы и методы в электрохимии, ИЛ, М., 1957.
11. H. Gerischer, Z. Electrochemie, 58, 9 (1954).

12. Б. Б. Дамаскин, Принципы современных методов изучения электрохимических реакций, Изд-во МГУ, М., 1965.
13. К. Феттер, Электрохимическая кинетика, «Мир», М., 1967.
14. R. de Levie, in *Advances in Electrochemistry and Electrochemical-Engineering*, v. 6, Ed. P. Delahay, Wiley, N.-Y., 1967, p. 330.
15. M. Sluyters-Rehbach, J. Sluyters, in *Electroanalytical Chemistry*, v. 4, Ed. A. Bard, N.-Y., M. Decker, 1970, p. 1.
16. R. Parsons, in *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, v. 7, Ed. P. Delahay, Wiley, N.-Y., 1970, p. 117.
17. A. E. Smith, in *Electroanalytical Chemistry*, v. 1, Ed. A. Bard, N.-Y., 1966, p. 1.
18. Е. А. Укше, Деп. ВИНТИ, № 1410—70, М., 1969 (РЖХим 1970, 16Б1073).
19. Е. А. Укше, Деп. ВИНТИ, № 3220—71, М., 1971 (РЖХим 1972, 3Б1365).
20. Е. А. Укше, Деп. ВИНТИ, № 5718—73, М., 1973 (РЖХим 1973, 18Б999).
21. Б. М. Графов, Е. А. Укше, Электрохимические цепи переменного тока, «Наука», М., 1973.
22. D. Grahame, *Chem. Rev.*, 41, 441 (1947).
23. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Нофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, М., 1952.
24. П. Делахей, Двойной слой и кинетика электродных процессов, «Мир», М., 1967.
25. M. Devanathan, B. Tilak, *Chem. Rev.*, 65, 635 (1965).
26. A. Frumkin, *J. Res. Inst. Ctalysis Hokkaido Univers.*, 15, 61 (1967).
27. D. Leikis, K. Rybalka, E. Sevastianow, A. Frumkin, *J. Electroanal. Chem.*, 46, 161 (1973).
28. J. D. Ferry, *J. Chem. Phys.*, 16, 737 (1948).
29. R. Armstrong, W. Race, H. Thirsk, *Electrochim. Acta*, 13, 215 (1968).
30. B. Ershtler, *Disc. Faraday Soc.*, 1, 11 (1947).
31. Б. В. Эршлер, ЖФХ, 22, 683 (1948).
32. J. E. B. Randles, *Disc. Faraday Soc.*, 1, 269 (1947).
33. А. Н. Фрумкин, В. И. Мелик-Гайказян, ДАН, 77, 855 (1951).
34. W. Lorenz, F. Mockel, *Z. Electrochem.*, 60, 507 (1956).
35. H. Gerischer, Там же, 55, 98 (1951).
36. H. Gerischer, *Z. Phys. Chem.*, 198, 286 (1951).
37. Б. И. Хайкин, Я. М. Золотовицкий, Г. А. Тедорадзе, *Электрохимия*, 1, 23 (1965).
38. M. Senda, P. Delahay, *J. Phys. Chem.*, 65, 1580 (1961).
39. W. Lorenz, G. Salie, *Z. Phys. Chem.*, 218, 198, 252, 272 (1961).
40. P. Delahay, *J. Phys. Chem.*, 70, 2061, 2373 (1966).
41. P. Delahay, *J. Electrochem. Soc.*, 113, 967 (1967).
42. K. Holub, G. Susbielles, P. Delahay, *J. Electroanal. Chem.*, 17, 277 (1968).
43. Б. М. Графов, Э. В. Пекар, *Электрохимия*, 6, 547 (1970).
44. В. М. Графов, Е. В. Пекар, *J. Electroanal. Chem.*, 31, 137 (1971).
45. Б. М. Графов, Э. В. Пекар, *Электрохимия*, 8, 8 (1972).
46. Б. М. Графов, Э. В. Пекар, В сб. Адсорбция и двойной электрический слой в электрохимии, «Наука», М., 1972, стр. 91, 101.
47. Е. А. Укше, Б. М. Графов, *Электрохимия*, 9, 1624 (1973).
48. В. М. Графов, Е. В. Пекар, О. А. Петри, *J. Electroanal. Chem.*, 40, 179 (1972).
49. K. I. Vetter, *Z. Physik. Chem.*, 199, 285 (1952).
50. J. Llopis, J. Fernandez-Biarge, M. Perez-Fernandez, in *Transactions Symposium on Electrode Processes*, N.-Y., Wiley, 1961, p. 221.
51. L. Dane, L. Jansen, J. Hoogland, *Electrochim. Acta*, 13, 507 (1968).
52. В. А. Тягай, Г. Я. Колбасов, *Электрохимия*, 6, 473 (1970).
53. Ю. М. Поваров, И. Е. Барбашова, П. Д. Луковцев, Там же, 6, 306 (1970).
54. Е. А. Укше, Н. Г. Бикун, Н. С. Ткачева, Там же, 11, 860 (1975).
55. Б. М. Графов, Э. В. Пекар, Там же, 8, 514 (1972).
56. А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, Б. Б. Дамаскин, Там же, 6, 614 (1970).
57. Г. И. Атабеков, Основы теории цепей, «Энергия», М., 1969, стр. 353.
58. Дж. К. Баркер, В кн. Основные вопросы современной теоретической электрохимии, «Мир», М., 1965, стр. 91.
59. G. C. Barker, *J. Electroanal. Chem.*, 40, 45 (1972).