

ном буфере в присутствии неорганических и органических добавок и их смесей // Коррозия: материалы, защита. 2012. № 3. С. 7-12.

19. Бережная А.Г., Мишуров В.И., Экилик В.В. Электрохимическое поведение кадмия, висмута и их сплавов в щелочном растворе с бензотриазолом // Коррозия: материалы, защита. 2013. № 3. С. 11-15.

Поступила в редакцию 15 мая 2013 г.

Berezhnaya A.G. SPEED CONTROL OF ANODIC DISSOLUTION OF HOMO- AND HETEROGENEOUS BINARY ALLOYS

The regularities of anodic dissolution rate control of homo- and heterogeneous binary alloys by an additive of surface-active substances are discussed. Quantitative aspects of the principles of selection of effective and universal inhibitors of the anodic dissolution process of homogeneous binary alloys are considered. The predominant influence on the anodic dissolution rate of the structural components and their distribution over the surface of heterogeneous alloys in comparison with the chemical composition are confirmed.

*Key words:* homo- and heterogeneous binary alloys; inhibitor; anodic dissolution.

УДК 541.138.2:546.59

## КИНЕТИКА АДсорбЦИИ КИСЛОРОДА НА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ЗОЛОТОМ ЭЛЕКТРОДЕ В РАСТВОРЕ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ

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

*Ключевые слова:* изотерма адсорбции; золото; гидроксид-ион; ИК-спектроскопия; вольтамперометрия.

Методами линейной вольтамперометрии, кривых заряжения, сложных потенциостатических импульсов и отражательной ИК-спектроскопии исследована адсорбция  $\text{OH}^-$ -ионов на золоте. Установлено наличие пяти устойчивых форм кислорода: трех адсорбционных:  $\text{Au}-\text{OH}_{\text{ads}}^-$ ,  $\text{Au}-\dot{\text{O}}\text{H}_{\text{ads}}$  и  $\text{Au}-\ddot{\text{O}}_{\text{ads}}$  и двух фазовых:  $\text{AuO}$  и  $\text{Au}_2\text{O}_3$ . Стационарная адсорбция различных форм кислорода описывается изотермой Темкина, а кинетика подчиняется уравнению Рогинского–Зельдовича. Адсорбционные  $\text{Ox, Red}$ -превращения кислорода в системах  $\text{Au, OH}^-|\text{OH}^-$ ;  $\text{Au, O}|\text{OH}^-$  и  $\text{Au, OH}|\ddot{\text{O}}$  квазиравновесны.

### ВВЕДЕНИЕ

Золото является слабым адсорбентом и имеет весьма протяженную двойнослойную область [1–2]. При этом, в отличие от платины, сродство к атомарному водороду для Au крайне мало, в то время как различные формы атомарного кислорода легко сорбируются поверхностью электрода [3].

Несмотря на многочисленные исследования, пока нет ясности в вопросах адсорбции гидроксид-ионов и субмонослойного окисления поверхности золотого электрода. Очевидно, что начальной стадией процесса является адсорбция гидроксид-ионов [1–4]. Их взаимодействие с золотом имеет достаточно сложный механизм, зависящий от ряда факторов, в частности pH [1, 5, 6], ориентации граней монокристалла [1, 3]. В [7–9] показано, что адсорбция  $\text{OH}^-$  идет с существенным частичным переносом заряда. Помимо этого, в щелочном растворе может также протекать электроокисление золота с образованием  $\text{AuO}$ ,  $\text{Au}_2\text{O}_3$  или  $\text{Au}(\text{OH})_3$  [7]. Присутствие адсорбированных  $\text{OH}^-$  анионов определяет каталитические свойства золота в процессах адсорбции кислорода [3], электроокисления гидроксид-ионов [8] и небольших органических молекул [10].

Цель работы: исследование закономерностей адсорбции  $\text{OH}^-$  на поликристаллическом золоте в широкой области потенциалов.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Измерения проведены в атмосфере х.ч. аргона методами циклической ЛВА (потенциостаты IPC-Compact и IPC-Pro MF), снятия кривых заряжения, модулированной по потенциалу отражательной ИК-спектроскопии с Фурье преобразованием (FTIR спектрометр «Vertex 70») и анодно-катодных потенциостатических импульсов.

Для снятия  $i, E$ -кривых использовалась трехэлектродная ячейка. Рабочим электродом служила пластина золота (Au 99,99), которая в опытах по снятию кривых заряжения заменялась на Au(Au)-электрод. Электрод сравнения – хлоридсеребряный; вспомогательный – Pt(Pt)-сетка. Все потенциалы приведены относительно ст.в.э.

При получении ИК спектров отражения использовалась тонкослойная ячейка с оптическим окном из  $\text{CaF}_2$ ; угол падения луча –  $70^\circ$ .

Перед измерениями Au-электрод анодно-катодно активировали в 0,1 М NaOH путем 100-кратного быстрого (0,5 В/с) циклирования между потенциалами  $-1,3 \div 1,4$  В.

Результаты вольтамперометрических измерений корректировали на токи выделения водорода, заряжения ДЭС, восстановления следов молекулярного кислорода; перекрытие пиков учитывали по методике, изложенной в [11].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Пока скорость сканирования потенциала  $\nu$  не выше 1 В/с, на циклических вольтамперограммах, снятых на Au-электроде, выявляются четыре максимума: A1, A3, A4 и A5 (рис. 1). Увеличение  $\nu$  вплоть до 35 В/с приводит к постепенному исчезновению максимума A5 и появлению слабого максимума A2, причем токи всех пиков увеличиваются, а A4 и A5, кроме того, меняют положение.

Изменение концентрации  $\text{OH}^-$ -ионов приводит к росту анодного тока во всей области потенциалов, но положение максимумов сколь либо значительно не изменяется.

Обработку результатов проводили в рамках теории ЛВА Oх, Red-реакции, осложненной адсорбцией Oх и Red [12–13]. Влияние  $\nu$  на параметры максимума тока отражено в табл. 1. Видно, что степень обратимости стадии разряда/ионизации может быть установлена только по уровню воздействия  $\nu$  на  $E^m$ , но не по влиянию скорости сканирования потенциала на ток максимума. Увеличение активности обеих форм в растворе должно приводить к увеличению  $i^m$  вне зависимости от предполагаемой модели адсорбции и степени обратимости реакции (табл. 2).

Потенциал максимума не зависит от концентрации реагентов только в случае их ленгмювской адсорбции или при однотипной зависимости стандартной

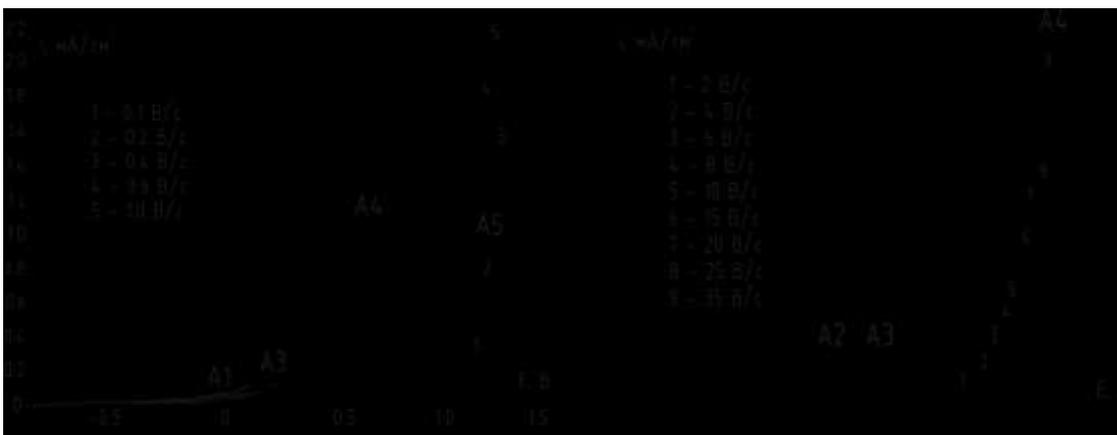


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы Au-электрода в растворе 0,1 М NaOH при различных скоростях сканирования потенциала

Таблица 1

Влияние скорости сканирования на амплитуду ( $i^m$ ) и потенциал максимума тока ( $E^m$ ) в условиях постоянства  $a_{\text{Ox}}$  и  $a_{\text{Red}}$  и наличия адсорбционных осложнений

Критерий	Red-Ox реакция необратима		Red-Ox реакция обратима	
	анодный	катодный	анодный	катодный
$\frac{d \lg  i^m }{d \lg \nu}$	1	1	1	1
$\frac{dE^m}{d \lg \nu}, \text{В}$	$\frac{2,3RT}{\beta zF}$	$-\frac{2,3RT}{\alpha zF}$	0	0

Таблица 2

Влияние активностей Oх и Red форм на параметры максимума

Критерий	Модель адсорбционного взаимодействия			
	$(\psi = 0; \frac{d\psi}{d\Theta} = 0)$	$\frac{d\psi_{\text{Ox}}}{d\Theta_{\text{Ox}}} > \frac{d\psi_{\text{Red}}}{d\Theta_{\text{Red}}}$	$\frac{d\psi_{\text{Ox}}}{d\Theta_{\text{Ox}}} = \frac{d\psi_{\text{Red}}}{d\Theta_{\text{Red}}}$	$\frac{d\psi_{\text{Ox}}}{d\Theta_{\text{Ox}}} < \frac{d\psi_{\text{Red}}}{d\Theta_{\text{Red}}}$
$\frac{d \lg i^m}{d \lg a_{\text{Red}}}  _{a_{\text{Ox}}}$	>0	>0	>0	>0
$\frac{dE^m}{d \lg a_{\text{Red}}}  _{a_{\text{Ox}}}$	0	>0	0	<0

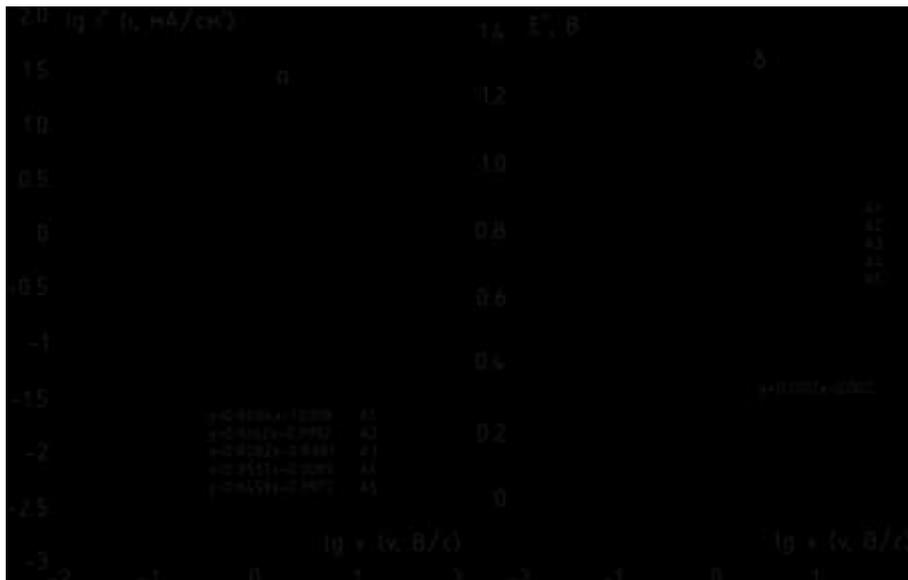


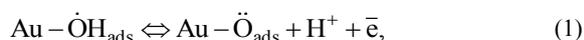
Рис. 2. Зависимость логарифма тока пика (а) и потенциала пика (б) от скорости сканирования при  $C_{\text{OH}^-} = 0,1 \text{ M}$

энергии Гиббса адсорбции  $\Delta G^0(\Theta) = \Delta G^0(0) + RT\psi(\Theta)$  от степени заполнения поверхности. Здесь  $\psi(\Theta)$  – функция, определяемая типом равновесной изотермы; при  $\psi(\Theta) = 0$  реализуется изотерма Ленгмюра; при  $\psi(\Theta) = f\Theta$  – Темкина [12–13]. В иных случаях параметр  $dE^m / d \lg a_{\text{Red}}$  отличен от нуля, а знак его определяется тем, какой из реагентов адсорбируется предпочтительнее: Ox или Red.

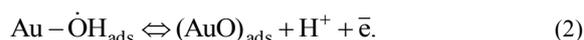
Анализ  $\lg i^m, \lg v$ -зависимостей (рис. 2а) указывает, что анодные процессы в системе Au|OH<sup>-</sup>, протекающие в области потенциалов пиков А1, А2, А3 и А4, осложнены адсорбцией реагентов, ибо критериальный параметр  $d \lg i^m / d \lg v$  близок к единице. Однако для процесса, отвечающего пику А5, значение данного параметра близко к 0,5, что характерно для объемно-диффузионных осложнений электрохимической стадии.

Показателен характер влияния  $v$  на  $E^m$  (рис. 2б). Окислительно-восстановительные процессы, протекающие в системе Au|OH<sup>-</sup> при потенциалах пиков А1 и А2, являются полностью обратимыми, для них  $dE^m / d \lg v = 0$ . По всей видимости, при этих потенциалах идет адсорбция OH<sup>-</sup> с частичным переносом заряда и образованием ион-радикала  $\dot{\text{O}}\text{H}^{(1-\gamma)-}$ . По мере роста  $v$  степень частичного переноса заряда  $\gamma$ , скорее всего, приближается к единице, и OH<sup>-</sup> уже адсорбируется на А4 как монаорадикал  $\dot{\text{O}}\text{H}$ .

Кинетическая обратимость процесса, протекающего при потенциале пика А3, нарушается, когда  $v > 8 \div 10 \text{ V/s}$ ; параметр  $dE^m / d \lg v$  достигает 0,17 В. Предположительно имеет место анодное доокисление монаорадикала гидроксида с образованием бирадикала адсорбированного кислорода:



однако возможно и субмонослойное окисление золота с образованием адсорбционного оксида Au (II):



Пики А4 и А5, которые сливаются в один при высоких скоростях сканирования потенциала, следует отнести к процессу образования фазового оксида Au (III).

С ростом  $C_{\text{OH}^-}$  амплитуда пиков возрастает, хотя и в разной степени (рис. 3а), что согласуется с данными табл. 2. Однако влияние концентрации на положение максимума принципиально различно: с ростом  $C_{\text{OH}^-}$  потенциал пиков А1 и А3 не изменяется, а пиков А4 и А5 – несколько разблагораживается. Первое, согласно табл. 2, указывает на реализацию ленгмюровской модели адсорбции, либо, что гораздо более вероятно, относится к неленгмюровской адсорбции ионов OH<sup>-</sup> и продуктов их окисления –  $\dot{\text{O}}\text{H}$  и  $\ddot{\text{O}}$ .

Интегрированием анодных участков вольтамперограмм рассчитаны величины анодных зарядов, и найдена степень заполнения поверхности электрода кислородом (рис. 3б); образованию оксида отвечают значения  $\Theta > 1$ . Величина  $\Theta$  зависит от скорости сканирования потенциала: чем больше  $v$ , тем шире область потенциалов адсорбции. Аналогичный результат получен и методом снятия кривых заряжения на Au(Au)-электроде.

Для уточнения природы адсорбированных частиц и продуктов электроокисления золота в щелочной среде сняты *in situ* ИК-спектры отражения в широкой области потенциалов (рис. 4). Пока потенциал электрода не достигает  $-0,5 \text{ V}$ , в спектрах не регистрируются специфические полосы, характеризующие Au или продукты его взаимодействия со щелочью. Однако при  $E > -0,5 \text{ V}$  в спектре появляются полосы ( $\nu = 1650$  и  $3680 \text{ cm}^{-1}$ ), отвечающие образованию связи AuO-H или Au-OH<sub>ads</sub>. Их интенсивность растет с увеличением  $E$  (рис. 4б), что может быть связано с образованием Au(OH)<sub>3</sub> либо слоя адсорбированных OH частиц на слое оксида. Косвенно данное предположение подтверждается наличием в спектре двух слабых, положительно идущих полос при  $2000 \text{ cm}^{-1}$  и  $2700 \text{ cm}^{-1}$  и отрицательно идущей полосы

при  $1620 \text{ см}^{-1}$ , отвечающих процессу образования  $\text{Au}_2\text{O}_3$  [14, 15]. Отметим, что рост относительной интенсивности полосы при  $\nu = 1620 \text{ см}^{-1}$  наблюдается только при больших анодных потенциалах (рис. 4а). Полосы с частотами  $1900$  и  $2150 \text{ см}^{-1}$  соответствуют соединениям адсорбционного типа  $\text{Au-OH}_{\text{ads}}$  и  $\text{Au-O}_{\text{ads}}$  [14] (рис. 4с). Их исчезновение, начиная с потенциала

$0,1 \text{ В}$  (область пиков А3 – А5) свидетельствует о смене природы частиц.

Таким образом подтверждается, что в области потенциалов пиков А1-А3 ( $E = -0,01 \div 0,45 \text{ В}$ ) на Au-электроде в  $0,1 \text{ М NaOH}$  возникают адсорбционные состояния типа  $\text{Au-O}_{\text{ads}}$  и  $\text{Au-OH}_{\text{ads}}$ , тогда как при потенциале  $> 0,46 \text{ В}$  – фазовые соединения состава  $\text{AuO}$  и  $\text{Au}_2\text{O}_3$ .



Рис. 3. (а) Зависимость тока от концентрации гидроксид-ионов при  $\nu = 0,06 \text{ В/с}$ ; (б) Влияние потенциала на степень заполнения поверхности золота кислородом при  $C_{\text{OH}^-} = 0,1 \text{ М}$

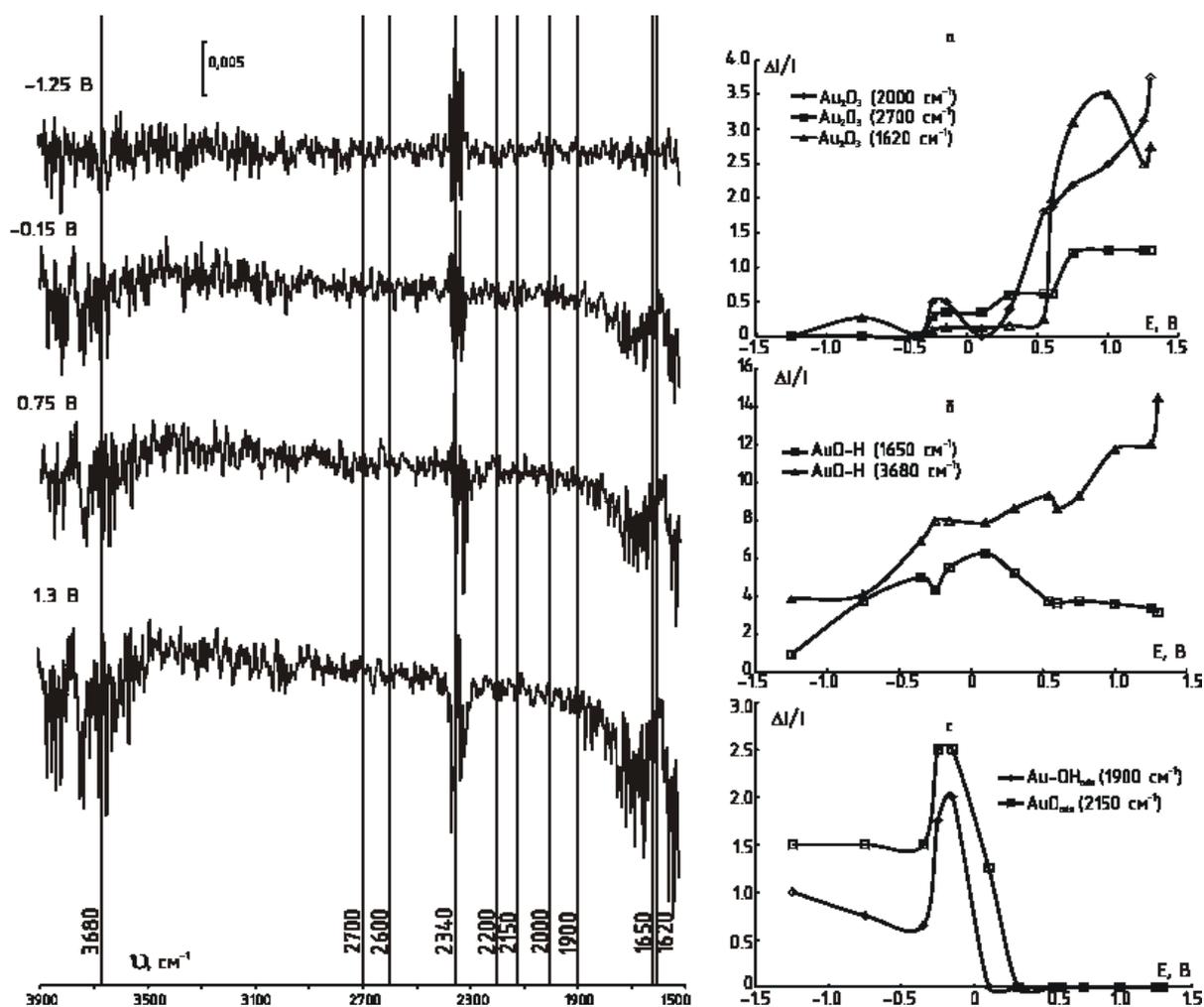


Рис. 4. Результаты *in situ* FTIR-спектроскопии системы  $\text{Au(OH)}$  при  $298 \text{ К}$



Рис. 5. Накопление различных форм кислорода на Au в 0,1 М NaOH

Кинетика анодных процессов в системе Au|OH<sup>-</sup> при разных потенциалах изучена методом сложных анодно-катодных потенциостатических импульсов [16], с вариацией продолжительности адсорбционного накопления при потенциале  $E_{ads}$ . Полученные  $\Theta, t$ -зависимости, перестроенные в полулогарифмических координатах, приведены на рис. 5.

При потенциалах более отрицательных, чем А1, значения  $\Theta$  невелики и практически не изменяются во времени. Можно полагать, что адсорбция кислорода на золоте, главным образом в форме OH<sup>-</sup>, осуществляется электростатически, а заполнение электрода анионами практически мгновенно стабилизируется. Однако с превышением потенциала пика А1 ситуация кардинально меняется: после короткого индукционного периода начинается заметный рост  $\Theta$  во времени. И лишь при  $\tau_{ads} > 100$  с заполнение поверхности золота разными формами адсорбированного кислорода стабилизируется. Наличие четкого линейного участка на  $\Theta, \lg t$  – зависимости в области  $\Theta = 0,2-0,7$  указывает на выполнение кинетического уравнения Рогинского–Зельдовича, справедливого лишь при реализации темкинской модели адсорбции, для которой  $\psi(\Theta)=f\Theta$ .

По стационарным значениям  $\Theta^\infty$ , найденным в опытах с различным содержанием OH<sup>-</sup>-ионов, построены  $\Theta^\infty, C_{OH^-}$ -зависимости, проанализированные по формулам различных моделей адсорбции. Оказалось, что опытные данные более надежно линеаризуются в критерийных координатах, отвечающих изотерме Темкина (рис. 6). При этом фактор энергетической неоднородности поверхности  $f$ , фигурирующий в уравнении изотермы, оказался равным 10,93.

Результаты адсорбционных измерений устраняют неоднозначность трактовки данных ЛВА, касающихся выбора модели адсорбционного взаимодействия кислорода с поверхностью золота. Установленное опытным путем значение параметра  $dE^m / d \lg v |_{C_{OH^-}} = 0$  для адсорбционных пиков А1, А2 и А3 отвечает, согласно табл. 2, реализации именно темкинской модели адсорбции частиц OH<sup>-</sup><sub>ads</sub>,  $\dot{O}H_{ads}$  и  $\ddot{O}_{ads}$ .

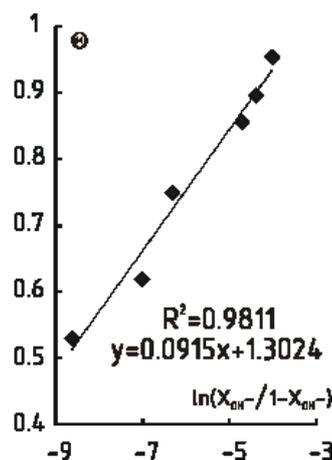


Рис. 6. Стационарная изотерма адсорбции кислорода в системе Au|OH<sup>-</sup> при  $E = 0,60$  В

## ВЫВОДЫ

1. В области потенциалов, предшествующей выделению молекулярного кислорода на поверхности поликристаллического золота в щелочной среде, удается выявить пять относительно устойчивых форм кислорода: три адсорбционных и две фазовые, представляющие соединения золота с кислородом. Помимо адсорбционных состояний Au – OH<sup>-</sup><sub>ads</sub>, Au –  $\dot{O}H_{ads}$  и Au –  $\ddot{O}_{ads}$  возможно образование AuO и Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

2. Границы сосуществования адсорбционных и фазовых форм кислорода на золоте зависят от скорости сканирования потенциала и концентрации OH<sup>-</sup> в среде, но не от продолжительности процесса потенциостатического адсорбционного накопления.

3. Адсорбция ионной, монадиальной и бирадикальной форм кислорода на золоте описывается моделью Темкина накопления адсорбата на энергетически равномерно-неоднородной поверхности; кинетика адсорбции подчиняется уравнению Рогинского–Зельдовича.

4. В достаточно широкой области скоростей сканирования потенциала адсорбционные редокс-превращения кислорода в системах Au,  $\dot{O}H|OH^-$ ; Au,  $\ddot{O}|OH^-$  и Au,  $\dot{O}H|\ddot{O}$  квазиравновесны. Образование фазовых соединений золота с кислородом также идет квазиравновесно, но лишь вплоть до  $v \leq 1$  В/с.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Cyclic voltammetric characterization of oriented monocrystalline gold surfaces in aqueous alkaline solution / A. Hamelin [et al.] // J. Electroanal. Chem. 1990. V. 295. P. 291-300.
2. Chen A., Lipkowski J. Electrochemical and spectroscopic studies of hydroxide adsorption at the Au(111) electrode // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. P. 682-691.
3. Strbac S., Adzic R.R. The influence of OH<sup>-</sup> chemisorption on the catalytic properties of gold single crystal surfaces for oxygen reduction in alkaline solutions // J. Electroanal. Chem. 1996. V. 403. P. 169-181.

4. *Введенский А.В., Морозова Н.Б.* Адсорбция и электроокисление ОН<sup>-</sup> на золоте и сплавах Ag-Au, Cu-Au // Конденсированные среды и межфазные границы. 2006. Т. 8. С. 190-203.
5. Elementary steps of electrochemical oxidation of single-crystal planes of Au. Part II: A chemical and structural basis of oxidation of the (111) plane / H. Angerstein-Kozłowska [et al.] // *Electrochim. Acta.* 1986. V. 31. № 8. P. 1051-1061.
6. *Strbac S., Adzic R.R.* The influence of pH on reaction pathways for O<sub>2</sub> reduction on the Au (111) face // *Electrochim. Acta.* 1996. V. 41. № 18. P. 2903-2908.
7. *Burke L.D., McRann M.* Thick oxide growth on gold in base // *J. Electroanal. Chem.* 1981. V. 125. P. 387-399.
8. *Angerstein-Kozłowska H. et al.* Electrocatalytic mediation of oxidation of H<sub>2</sub> at gold by chemisorbed states of anions // *J. Electroanal. Chem.* 1990. V. 277. P. 233-252.
9. *Gordon J.S., Jonson D.C.* Application of an electrochemical quartz crystal microbalance to a study of water adsorption at gold surfaces in acidic media // *J. Electroanal. Chem.* 1994. V. 365. P. 267-274.
10. *Sun S.-G., Chen A.* Effects of ethylene glycol (EG) concentration and pH of solutions on electrocatalytic properties of Pt(111) electrode in EG oxidation – A comparison study with adjacent planes of platinum single crystal situated in [1 $\bar{1}$ 0] and [01 $\bar{1}$ ] crystallographic zones // *Electrochim. Acta.* 1994. V. 39. № 7. P. 969-973.
11. *Бобринская Е.В., Введенский А.В., Краценко Т.Г.* Вольтамперометрия Ох, Red-реакции с использованием общего вида изотерм соадсорбции Ох- и Red-форм // Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. Т. 13. № 3. С. 247-254.
12. *Бобринская Е.В., Введенский А.В., Краценко Т.Г.* Линейная вольтамперометрия Red-Ох процесса с соадсорбцией реагентов // Физикохимия поверхностей и защита материалов. 2012. Т. 48. № 3. С. 376-382.
13. *Bard A.J., Faulkner L.R.* Electrochemical methods: fundamentals and applications. Wiley, N. Y., 1980.
14. *Сафронов А.Ю., Кристенсен П.А.* ИК-спектроскопические характеристики поверхности золотого электрода в растворах с различным pH // *Электрохимия.* 1990. Т. 26. № 7. С. 869-873.
15. *Habib M.A., Bockris J. O'M.* FT-IR spectrometry for the solid/solution interface // *J. Electroanal. Chem.* 1984. V. 188. P. 287-306.
16. *Дамаскин Б.Б.* Электродные процессы в растворах органических соединений. М.: МГУ, 1985. 112 с.

Поступила в редакцию 15 мая 2013 г.

*Bobrinskaya E.V., Vvedenskiy A.V., Krashchenko T.G.* KINETICS OF OXYGEN ADSORPTION ON POLYCRYSTALLINE GOLD ELECTRODE IN SODIUM HYDROXIDE SOLUTION

By the methods of linear voltammetry, charging curves, complex potentiostatic pulse and reflectance infrared spectroscopy the adsorption of OH<sup>-</sup> ions on the gold is studied. The presence of five-resistant forms of oxygen is stated: three adsorption Au–OH<sub>ads</sub>, Au– $\dot{O}H_{ads}$  and Au– $\ddot{O}_{ads}$  and two phase: AuO and Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Stationary adsorption of different forms of oxygen is described by Temkin isotherm, and kinetics obeys to Roginskiy–Zeldovich equation. Adsorption Ох, Red- oxygen conversion in the systems Au,  $\dot{O}H|OH^-$ ; Au,  $\ddot{O}|OH^-$  and Au,  $\dot{O}H|\ddot{O}$  are quasi-equilibrium.

*Key words:* adsorption isotherm; gold; hydroxide ion; IR-spectroscopy; voltammetry.

УДК 544.653.2

## РАЗДЕЛЕНИЕ ПАРЦИАЛЬНЫХ ТОКОВ ИОНИЗАЦИИ МЕДИ, АНОДНОГО ОБРАЗОВАНИЯ И ХИМИЧЕСКОГО РАСТВОРЕНИЯ ОКСИДА Cu (I) МЕТОДОМ ХРОНОАМПЕРОМЕТРИИ ВДЭСК

© Д.С. Елисеев, С.Н. Грушевская, А.В. Введенский

*Ключевые слова:* анодное растворение меди; анодное оксидообразование; коррозия; хроноамперометрия ВДЭСК.

Методом хроноамперометрии ВДЭСК ток поляризации Cu-электрода разделен на составляющие, отвечающие ионизации меди, анодному образованию оксида и его химическому растворению. Ток оксидообразования снижается во времени при потенциалах роста оксида Cu (I) и увеличивается при потенциалах роста оксида Cu (II). Скорость активного растворения меди увеличивается с ростом потенциала поляризации диска, не проявляя систематической зависимости от времени. Ток химического растворения оксида Cu (I) в целом снижается во времени и с ростом потенциала диска.

### ВВЕДЕНИЕ

Продуктами анодного окисления и коррозии меди в щелочной среде являются ее оксиды и гидроксиды; их появление способно влиять на характер дальнейшего окисления меди [1–2]. Кинетика анодного процесса, особенно на начальном этапе, все еще недостаточно изучена, что в значительной степени связано с трудностями в определении парциальных скоростей процессов, одновременно протекающих при потенциалах образования оксида: активного растворения металла со свободных участков или сквозь поры оксидной пленки, роста фазы оксида, растворения оксидной пленки и т. д.

В [3–4] показана возможность использования многоциклической хроноамперометрии вращающегося дискового электрода с кольцом (ВДЭСК) для разделения тока поляризации Ag-электрода на составляющие. Осложняющим обстоятельством, применительно к меди, является возможность ее интенсивного коррозионного окисления с образованием оксида Cu (I), протекающего даже в деаэрированной среде, содержащей лишь следы молекулярного кислорода [5–6].

Цель данной работы – используя возможности методов ВДЭСК и анодной хроноамперометрии в комплексе, раздельно определить парциальные токи активного растворения меди, образования оксида Cu (I) и его химического растворения в щелочной среде.