

УДК 541.13

РЕЗОНАНСНАЯ ПРИРОДА НЕУСТОЙЧИВОСТЕЙ НА ГРАНИЦАХ ОБЛАСТИ ИДЕАЛЬНОЙ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ ЭЛЕКТРОДА

© 2000 г. Р. Н. Куклин

Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

Поступила в редакцию 24.02.99 г.

После переработки поступила 04.06.99 г.

Для металлов подгруппы галлия предложена модель, объясняющая механизм аномального увеличения дифференциальной емкости плотной части двойного электрического слоя межфазной границы металл/электролит при предельных значениях анодной и катодной поляризации. Значительное увеличение емкости объясняется эффектами резонансного взаимодействия электронных состояний металла и примыкающего к нему ближайшего слоя молекул растворителя. Характер зависимости емкости плотной части от потенциала электрода интерпретирован в терминах параметров Брейта–Вигнера резонансного рассеяния.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение взаимодействия растворителя с поверхностью электрода признано наиболее перспективным направлением фундаментальных исследований электрохимических и физико-химических свойств межфазной границы металл/электролит [1–5]. Усилиями экспериментаторов и теоретиков достигнут значительный прогресс в понимании основных закономерностей идеальной поляризуемости электрода в отсутствие фарадеевского процесса на межфазной границе.

В этих условиях важнейшей характеристикой границы раздела является дифференциальная емкость двойного электрического слоя, возникающего на ней в результате установления термодинамического равновесия по всем электроактивным компонентам, участвующим в его формировании. Ее величина зависит как от плотности заряда на электроде, так и от параметров термодинамического состояния системы. В настоящее время наибольший интерес представляют исследования зависимости от заряда дифференциальной емкости плотной части двойного слоя, получающейся в результате вычитания из экспериментальной кривой функции Гуи–Чапмена, описывающей вклад диффузной ионной составляющей. Функция, рассчитанная указанным способом, характеризуется весьма сложным поведением при изменении заряда электрода. В ней заключена ценная информация о деталях и характере взаимодействия металлической поверхности с растворителем.

В рамках простой модели межфазную границу металл/электролит рассматривают как контакт двух сред. Металл характеризуется электронными состояниями в виде плоских волн, распространяющихся на фоне положительно заряженного

“желе” и рассеивающихся на граничном потенциальном барьере. Растворитель играет роль пассивной диэлектрической среды, доступной проникновению в приграничную область лишь экспоненциально затухающих хвостов электронной плотности.

Показано [6–9], что величина обратной дифференциальной емкости плотной части двойного электрического слоя определяется глубиной экранирования электрического поля. Она представляет собой функцию, аппроксимируемую полиномным разложением по степеням плотности электродного заряда, с коэффициентами, слабо зависящими от характеристик конкретного металла.

Сравнение рассчитанных зависимостей с экспериментальными показывает [7], что теория хорошо описывает емкости в достаточно протяженной области потенциалов, соответствующих катодным зарядам электрода. На рис. 1 представлены результаты измерений дифференциальной емкости в зависимости от потенциала для ряда металлических электродов в водных солевых растворах [10–16]. Резкое увеличение емкости указывает значения пороговых потенциалов начала фарадеевского процесса. Нетрудно видеть, что существует довольно протяженная область потенциалов (~0.6 В), где емкости разных металлов весьма близки по величине. Это свидетельствует о подобии процесса заряжения межфазных границ разных металлов в пассивном электролите. Характерные всплески функции $C(\varphi)$ обозначают границы интервала устойчивости идеальной поляризуемости для каждого из приведенных металлов. Для металлов подгруппы галлия этот интервал вдвое уже, чем для ртутного электрода.

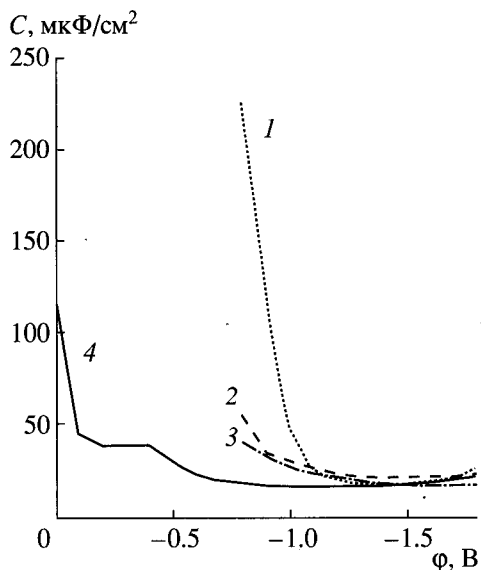


Рис. 1. Зависимость от потенциала дифференциальной емкости плотной части двойного электрического слоя металлических электродов в растворе 0.5 М Na_2SO_4 : 1 – галлий, 2 – индий, 3 – таллий, 4 – ртуть; ϕ – относительно насыщенного каломельного электрода сравнения.

Особый интерес представляет поведение этих функций вблизи анодного края интервала устойчивости, где их вид существенно изменяется при переходе от одного металла к другому. Для галлия, индия и таллия анодные пороговые потенциалы практически совпадают с потенциалами нулевого заряда. Отсюда было заключено [11], что отмеченные изменения являются проявлением эффектов лиофильных взаимодействий поверхности металла с растворителем. На основе измеренных зависимостей была установлена последовательность увеличения гидрофильности металлов [15]. Для приведенных на рис. 1 металлов она выглядит следующим образом: $\text{Hg} < \text{Tl} < \text{In} < \text{Ga}$.

Указанные свойства наблюдаются в общих чертах и в апротонных растворителях [16]. Анализ экспериментальных зависимостей дифференциальной емкости разных металлов в электролитах с различными растворителями позволил сделать вывод о донорно-акцепторном характере их взаимодействия. Первой попыткой рассмотрения взаимодействия растворителя с металлом на основе принципов квантовой механики были кластерные модели [17–19]. Точные квантовые расчеты атомно-молекулярных кластеров, имитирующих локальную электронную структуру фрагментов межфазной границы, позволяют понять важные детали и особенности электронных систем конкретных металлов и растворителей. В частности, в расчетных схемах, использующих атомные и молекулярные орбитали, фактически реализуется донорно-акцепторный характер свя-

зи металла с растворителем. Полученные оценки емкости плотной части для индия и ртути в водных растворах в т.н.з. хорошо согласуются с экспериментальными значениями.

Единственным недостатком кластерных моделей является необходимость проведения большого объема вычислений и затруднения, связанные с наглядной физической интерпретацией получаемых результатов. Поэтому необходимо найти другие, более простые способы качественного описания наблюдаемых эффектов.

Первоначально гидрофильность металлов связывалась со степенью поляризации растворителя у поверхности металла, индуцированной в результате их взаимодействия [20–22]. Но подобные модели объясняют лишь сравнительно небольшие осцилляции емкости около среднего значения, даваемого электронной составляющей, в окрестности т.н.з. (для ртути). Они не способны описать аномально большие пики емкости для галлия и индия. Недостатком простых поляризационных моделей является пренебрежение изменениями внутренней электронной структуры молекул, которые происходят как в результате взаимодействия с металлом, так и под воздействием электрического поля зарядов на электроде. В этом свете представляется актуальным дальнейшее уточнение характера электронных состояний на межфазной границе.

Существует также необходимость дальнейшего уточнения понимания возможных пределов идеальной поляризуемости реальных электрохимических систем, установления физической природы грани, за которой неактивное состояние сменяется активным.

Таким образом, пока еще не понятен сам механизм аномальных подъемов дифференциальной емкости в конце интервала устойчивости идеально поляризуемого состояния границы и их корреляция с порогами возникновения фарадеевских процессов. Требуется также объяснения наблюдаемая асимметрия между анодным и катодным увеличениями емкости, а также резкое различие подъемов емкости при переходе от одного металла к другому в ряду галлий, индий, таллий вблизи т.н.з. (в геометрической прогрессии с знаменателем порядка двойки).

МОДЕЛЬ ПОТЕНЦИАЛЬНОГО БАРЬЕРА НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ МЕТАЛЛ/ЭЛЕКТРОЛИТ

Целью данной работы является развитие новой модели межфазной границы, способной объяснить причины аномального роста дифференциальной емкости плотной части двойного электрического слоя. Это изучение приведено для межфазной границы металлов подгруппы галлия

с водными солевыми электролитами. Основные характерные параметры этих металлов настолько близки, что наблюдаемые различия могут быть объяснены только как проявление эффектов квантовой природы.

Особенностью предлагаемой модели является предположение, что поверхность металла и первый слой молекул растворителя должны рассматриваться как единое целое. Это отражает наличие относительно слабой химической связи между молекулами растворителя и поверхностью металла: проявление донорно-акцепторного взаимодействия. При наличии на границе энергетических барьеров сильные зависимости емкости от потенциала могут быть объяснены резонансными эффектами.

Для описания электронов в металле, занимающем полупространство $z > Z_2$, привлекается модель “желе”, а электронных характеристик водного электролита ($Z_1 > z$) – концепция аморфного полупроводника [23]. В отличие от растворителя в объеме, трактуемого как диэлектрическая среда, слой поверхностных молекул образует структуру, соизмеримую с поверхностным атомным слоем металла. Можно предполагать, что ее электронные состояния являются переходными от молекулярных к присущим макроскопически усредненной системе. Качественное представление об электронных свойствах молекулярного слоя на поверхности электрода можно составить на основе молекулярного спектра воды, преобразованного взаимодействием с поверхностью.

На рис. 2а изображен рельеф потенциальной энергии электронов на незаряженной межфазной границе в направлении, перпендикулярном к поверхности электрода. Здесь приведен спектр электронных состояний, реализующихся в металле и в поверхностном хемосорбированном слое молекул растворителя. Важным моментом для последующего рассмотрения является учет существования потенциального барьера, разделяющего указанные выше электронные состояния.

Электронные состояния в потенциальной яме с проницаемым барьером характеризуются квазидискретным спектром – линиями, размазанными в интервале энергий. Положение уровней в потенциальной яме определяется ее геометрическими параметрами, а ширина уровней – прозрачностью барьера [24].

Ранее считалось [6–9], что барьер на межфазной границе непроницаем для электронов металла. Однако можно допустить, что барьер становится проницаемым для внешних электронов (металла) при условии совпадения их энергии с энергией квазидискретного уровня. В этом случае можно говорить о резонансном характере взаимодействия внешних электронных состояний с внутренними.

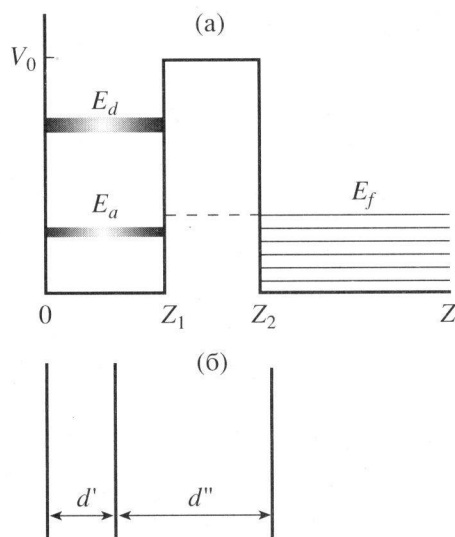


Рис. 2. Потенциальная энергия и электронные уровни межфазной границы металл/неактивный электролит (а) и условные границы распределения заряда (б).

В рассматриваемой модели предполагается отсутствие связи с электронными состояниями из глубины раствора. Это отражено в непроницаемости левого барьера, делающей невозможным электронный обмен между поверхностным слоем молекул и основной массой раствора электролита (в условиях идеальной поляризуемости). Поверхностный слой растворителя на металле выступает фактически в роли хемосорбированной пленки.

В потенциальной яме (рис. 2а) условно изображены два электронных уровня: заполненный и вакантный (ниже и выше уровня энергии Ферми электронов в металле), которые играют основную роль в рассматриваемой проблеме. Пока энергия Ферми не совпадает ни с одним из указанных уровней, яма непроницаема для электронов металла. Емкость плотной части в основном определяется электронами металла в соответствии с более ранними теориями [6–8].

РЕЗОНАНСНАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ НА КОНЦАХ ИНТЕРВАЛА УСТОЙЧИВОСТИ ИДЕАЛЬНОЙ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ

При поляризации ϕ -электрода положение электронных уровней металла смещается относительно их значений при нейтральном состоянии межфазной границы на величину, пропорциональную $e\Delta\phi = e(\phi - \phi_0)$, где ϕ_0 – потенциал нулевого заряда. Смещением молекулярных уровней $\sim \left(\frac{e\Delta\phi}{W}\right)^2$, где W – работа выхода электрона, можно пренебречь. Ситуация качественно изменяется,

когда один из двух дискретных уровней в яме становится близким по величине энергии Ферми. Это происходит на концах интервала устойчивости идеально поляризуемого состояния межфазной границы. В результате открывается возможность резонансного обмена электронной плотностью между металлом и адсорбатом. В зависимости от того, заполненным или пустым является этот уровень, обмен будет идти в направлении его опустошения (анодный процесс) или, наоборот, заполнения (катодный процесс).

Если обозначить уровень Ферми E_f^0 электронов незаряженной металлической поверхности, то в поляризованном состоянии границы энергия Ферми примет значение

$$E_f = E_f^0 + e(\varphi_0 - \varphi), \quad (1)$$

где φ – заданное значение потенциала. Формула (1) является аналогом соответствующего соотношения, установленного ранее для зависимости от потенциала работы выхода электрона [25]. Так увеличивающаяся анодная поляризация электрода опускает уровень Ферми. При некотором значении φ_a энергия E_f становится равной энергии резонансного уровня E_a :

$$E_a - E_f - e(\varphi_0 - \varphi_a) = 0. \quad (2)$$

Уравнение (2) определяет значение порогового потенциала φ_a .

Уже при частичном перекрывании уровней становится возможным резонансный обмен электроном через потенциальный барьер между адсорбатом и металлом с обеднением (обогащением) заселенности уровня E_i ($i = a, d$). Это изменяет распределение заряда на межфазной границе, что должно непременно проявиться в изменении величины межфазной емкости. Перераспределение электронной плотности на границе, означающее неустойчивость прежней схемы идеальной поляризуемости, подготавливает следующую стадию – фарадеевский процесс окисления растворителя или растворения электрода. Но дальнейшее углубление этого вопроса выходит за рамки данной работы.

При катодной поляризации уровень Ферми поднимается вверх и при достаточно большой ее величине достигает положения незаполненного уровня адсорбата E_d . При этом открывается возможность резонансного проникновения электрона из металла на соответствующий уровень адсорбата. Перераспределение электронной плотности на границе находит отражение в увеличении емкости. Катодная граница устойчивости идеальной поляризуемости знаменует этап, предшествующий последующему восстановлению растворителя на электроде. Расстояние между заполненным и вакантным уровнями поверх-

ностного слоя молекул определяет величину области устойчивости идеальной поляризуемости межфазной границы.

РЕЗОНАНСНЫЙ ВКЛАД В ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНУЮ ЕМКОСТЬ ПЛОТНОЙ ЧАСТИ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ

Рассмотрим характер влияния перераспределения заряда на величину емкости плотной части двойного электрического слоя. Для этого воспользуемся представленной на рис. 2б качественной схемой распределения зарядов на межфазной границе. Здесь изображены положения трех плоскостей – центров локализации заряда в металле, адсорбате и электролите (условная поверхность металла, внутренняя и внешняя плоскости Гельмгольца). Предполагая, что основной скачок потенциала формируется металлом и адсорбатом, нетрудно получить его оценку. Исходим из допущения, что при резонансном обмене полный заряд q -электрода распределяется между металлом и адсорбатом. При этом заряд q , подаваемый на электрод, складывается из заряда q' , который остается в металле, и величины q'' , на которую обмениваются адсорбат с электродом

$$q = q' + q''. \quad (3)$$

Для возникающего при этом скачка потенциала на межфазной границе нетрудно получить следующее выражение

$$\Delta\varphi = 4\pi[(q - q'')d'/\epsilon' + qd''/\epsilon''], \quad (4)$$

где ϵ' , ϵ'' , d' , d'' – эффективные диэлектрические проницаемости и размеры заряженных областей.

Емкостной коэффициент C^{-1} определяется как производная $d(\Delta\varphi)/dq$. Дифференцируя формулу (4) по q , получим

$$C^{-1} = 4\pi[(1 - dq''/dq)d'/\epsilon' + d''/\epsilon'']. \quad (5)$$

Как видно из формулы (5), полученная функция $C^{-1}(\varphi)$ зависит от производной dq''/dq , характеризующей электронный перенос через полупроницаемый барьер.

Оценку величины $q''(\varphi)$ сделаем на основе матрицы электронной плотности $\rho(E)$, характеризующей резонансное состояние в потенциальной яме. Для этого воспользуемся формулой Брейта-Вигнера [24], описывающей распределение электронной плотности резонансного уровня в энергетической шкале для акцепторного (a) и донорного (d) уровней

$$\rho_i(E) = \Gamma_i/\pi[(E - E_i)^2 + \Gamma_i^2] \quad (i = a, d), \quad (6)$$

где Γ_i – ширина молекулярного уровня, определяемая проницаемостью граничного барьера для электронов металла.

Плотность перенесенного заряда $q''(\varphi)$ определяется интегралом

$$q''(\varphi) = en \int_{-\infty}^{E_f} dE \rho(E), \quad (7)$$

где интегрирование проводится по всем заполненным электронным состояниям. При поляризации электрода уровень Ферми электронов в металле зависит от потенциала согласно формуле (1). Подстановка уравнения (6) в (7) дает зависимость перенесенного с электрода на адсорбат (или наоборот) заряда от электродного потенциала, отсчитанного от т.н.з. электрода. После дифференцирования получим следующее выражение для емкости двойного электрического слоя межфазной границы

$$C = C_0(1 + \Sigma \rho(\varphi)), \quad \Sigma = 4\pi en d' / \epsilon', \quad (8)$$

где C_0 – электронная составляющая емкости плотной части двойного слоя, вычисляемая без учета резонансных эффектов. В роли $\rho(\varphi)$ выступает функция Брейта–Вигнера (6) с аргументом $E = E_f$.

Пока интервал энергий $\Delta E = [E_i - E_f^0 - e(\varphi_0 - \varphi)]$ больше ширины Γ_i , резонансная составляющая емкости, для которой развита модель, пренебрежимо мала. Однако емкость резко возрастает по мере приближения к значению потенциала, при котором происходит перекрывание уровня адсорбата и энергии Ферми электронов в металле. При этом степенно значительного увеличения $C(\varphi)$ определяется отношением параметра Γ_i . Из формулы (8) следует существование максимума по φ в точке φ_i , определяемого уравнением

$$(C_i - C_0) / C_0 = \Sigma / \Gamma_i. \quad (9)$$

Рост емкости тем значительней, чем уже ширина квазиуровня. Асимптотика функции Брейта–Вигнера вполне соответствует виду наблюдаемых зависимостей дифференциальной емкости для галлия, индия, таллия и ртути на границах интервала устойчивости идеальной поляризуемости. К сожалению, в экспериментальных зависимостях дифференциальной емкости от потенциала не наблюдают максимумов. Однако измерение емкостной составляющей в этой области потенциалов осложняется возникновением фарадеевских процессов, вследствие чего утрачивается необходимая точность измерений. Этим, по-видимому, объясняется их отсутствие на экспериментальных кривых.

Связь между значениями E_i и Γ_i и параметрами потенциальной ямы (вида, представленного на рис. 2а) была исследована в работе [24]. Для качественного анализа рассматриваемой проблемы необходима лишь оценка зависимости параметра Γ_i от важнейших факторов. Согласно данным ра-

Основные физические и электрохимические параметры металлов

Металл	r/a	W , эВ [26]	т.н.з., В	C , мкФ/см ²
Al	2.07	4.25		
Ga	2.19	3.96	-0.93	145
In	2.41	3.8	-0.91	60
Tl	2.48	3.7	-0.93	35

боты [24], величина Γ_i характеризуется экспоненциальным характером зависимости от эффективной высоты барьера $k_i = \int_{Z_1}^{Z_2} \sqrt{V(z) - E_i} dz$ для конкретного энергетического состояния E_i . Для прямоугольного барьера $k_i = \sqrt{V - E_i} \approx \sqrt{W}$. Фактор резонансного усиления емкости $\Sigma \rho(\varphi)$ в формуле (8) оценивается величиной

$$\Gamma_i \sim \exp[-2k_i(Z_2 - Z_1)], \quad (10)$$

если учесть, что предэкспоненциальный множитель ~ 1 .

Попробуем использовать предложенную модель для объяснения аномалий в зависимостях дифференциальной емкости от электродного потенциала для металлов подгруппы галлия. Физические и электрохимические свойства этих металлов достаточно полно изучены. В таблице собраны данные, необходимые для установления количественных соотношений. Однотипный характер их атомной электронной структуры позволяет допустить, что рельефы эффективных потенциальных энергий на границе с водным раствором формируются идентично и положения донорных и акцепторных уровней E_d и E_a во всех трех случаях близки. Тогда особенности индивидуального поведения металлов при одинаковых условиях (в частности, в т.н.з.) могут быть связаны с различием положений энергии Ферми относительно уровней адсорбата.

На рис. 3 изображена схема взаимного расположения уровней Ферми указанных металлов и энергий поверхностных состояний растворителя, составленная на основе данных таблицы. Большие отличия значений дифференциальной емкости при анодных пороговых потенциалах металлов, электронные свойства которых близки, следует искать в зависимости экспоненциального фактора (9) от проницаемости граничного барьера. Для незаряженной поверхности высоты граничных барьеров отличаются на величину разности работ выхода электрона в вакуум сравниваемых металлов. Тогда отношение дифференциальных емкостей соседних металлов на анодной границе устойчивости оценивается величиной $C_j/C_{j+1} = \Gamma_a^j / \Gamma_a^{j+1} \sim \exp[(Z_2 - Z_1)\delta W / \sqrt{W}]$,

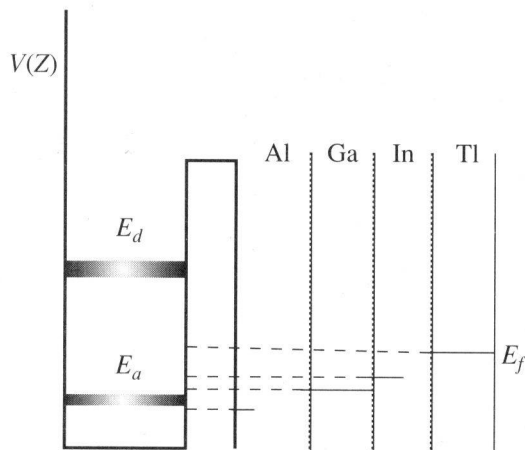


Рис. 3. Взаимное расположение электронных уровней растворителя и энергий Ферми металлов подгруппы галлия.

где $j = 1, 2, 3$ для Ga, In, Tl соответственно. Используя табличные значения работ выхода, при ширине барьера, равной 5 (в атомных единицах), получим для отношения максимумов емкостей соседей в подгруппе величину порядка 2.7. Оценка согласуется с результатами измерений $C(\varphi)$ в т.н.з. для пар галлий–индий, индий–таллий. Таким образом установлено, что работа выхода в рассмотренном ряду металлов является фактором, определяющим величину емкости при анодных пороговых потенциалах.

Для полноты картины в таблицу добавлен алюминий, представитель этой же группы. Из приведенных данных видно, что работа выхода алюминия максимальна в рассматриваемом ряду. Можно предположить, что его уровень Ферми расположен ниже аналогичных уровней других металлов и акцепторного уровня сорбированной воды E_a . Отсюда следует, что межфазная граница алюминия в водных растворах солей неустойчива в окрестности т.н.з. Действительно, алюминий является самым электрохимически активным в группе, а его поверхность оказывается окисленной в этой области потенциалов.

При пороговых катодных поляризациях высота барьера значительно ниже. Она определяется разностью положений вершины и донорного уровня E_d . Отсюда следует более высокая проницаемость граничного барьера при катодных пороговых потенциалах, существенно более широкое размазывание донорного уровня и менее интенсивный рост емкости при пороговом потенциале. Различие величин показателей степени Γ_i в случаях пороговых анодной и катодной поляризации является мерой асимметрии. Оценка

$$\text{отношения } \ln[(\Delta C_a)/(\Delta C_d)] \approx (Z_2 - Z_1)(E_a - E_d)/E_a^2 \approx 3$$

демонстрирует существенное преобладание величины анодного максимума емкости над катодным.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При идеальной поляризуемости зарядение границы осуществляется в духе классической электростатики. Однако при этом происходят постепенные изменения электронной структуры состояний на межфазной границе вплоть до момента, когда энергия Ферми электронов в металле становится равной энергетическому уровню адсорбата. Сопоставим предложенный критерий с известным принципом Герни, развитым для элементарного акта электрохимической реакции [27–29]. Их формальное сходство, по-видимому, неслучайно. Отмеченная выше аналогия приближает разные по физической причине явления: конец идеальной поляризации и начало фарадеевского процесса на границе.

Интересно отметить, что исследованное явление резонансного увеличения емкости родственно по своей природе аналогичному явлению, происходящему при специфическом взаимодействии анионов с поверхностью электрода [30]. Общим их проявлением является пороговый характер. Роль термодинамической переменной – ионной адсорбции – играет доля электронного заряда, резонансно обмениваемого между металлом и адсорбатом. Только вместо изотермы адсорбции используется плотность Брейта–Вигнера в соответствии с квантовой природой явления.

В формулировке модели заложено допущение отсутствия обмена электронами металла с объемом раствора (непроницаемый для электронов второй барьер). Снятие указанного ограничения нарушает равновесие системы, открывает каналы обмена зарядом между поверхностным слоем молекул растворителя и объемом раствора. Изучение емкости плотной части в условиях начинающегося фарадеевского процесса проводилось в работе [31]. Применение резонансной модели к этой проблеме представляется перспективным. Дальнейшая детализация условий “просветления” левого барьера на рис. 2а, возможно, позволит развить новые микроскопические подходы при рассмотрении кинетических процессов на границе раздела [27, 28].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение поведения дифференциальной емкости плотной части двойного слоя на границах интервала устойчивости идеальной поляризуемости дает ценную информацию о структуре потенциального барьера между металлом и электролитом, столь необходимую для дальнейшего разви-

тия современных электрохимических представлений.

Автор искренне признателен И.А. Багоцкой за обсуждение статьи и ценные замечания, а также В.Е. Казаринову за внимание к работе. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 98-03-32172.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фрумкин А.Н. Потенциалы нулевого заряда. М.: Наука, 1982. 258 с.
2. Trasatti S. // *Electrochim. Acta*. 1991. V. 36. P. 1959.
3. Багоцкая И.А., Дамаскин Б.Б., Казаринов В.Е. // *Электрохимия*. 1994. Т. 30. С. 293.
4. Дамаскин Б.Б., Графов Б.М. // *Электрохимия*. 1994. Т. 30. С. 304.
5. Емец В.В., Дамаскин Б.Б., Казаринов В.Е. // *Электрохимия*. 1995. Т. 31. С. 117.
6. Воротынцева М.А., Корнышев А.А. // *Электрохимия*. 1984. Т. 20. С. 3.
7. Halley J.W., Johnson B., Price D. // *Phys. Rev. B*. 1985. V. 31. P. 7695.
8. Kornyshev A.A., Kuznetsov A.M., Makov G., Vigdorovitch M.V. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1996. V. 92. P. 3997.
9. Amokrane S., Badiali J.P. // *J. Electroanalyt. Chem.* 1989. V. 266. P. 21.
10. Grahame D. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1957. V. 79. P. 2093.
11. Frumkin A., Polianovskaya N., Grigoryev N., Bagotskaya I. // *Electrochim. Acta*. 1965. V. 10. P. 793.
12. Pezzatini G., Moncelli M.R., Foresti M.L., Pergolf F., Guidelli R. // *J. Electroanalyt. Chem.* 1985. V. 196. P. 429.
13. Григорьев Н.Б., Гедвилло И.А., Бардина Н.Г. // *Электрохимия*. 1972. Т. 8. С. 409.
14. Булавка В.А., Григорьев Н.Б., Лошкарев Ю.М. // *Электрохимия*. 1978. Т. 14. С. 1037.
15. Bagotskaya I.A., Khay C.N., Boytsov V.G., Kazarinov V.E. *Double Layer and Adsorption at Solid Electrodes*. Vol. VII, Tartu University Press, 1985. P. 31.
16. Bagotskaya I.A., Kazarinov V.E. // *J. Electroanalyt. Chem.* 1992. V. 329. P. 225.
17. Nazmutdinov R.R., Shapnik M.S. // *Electrochim. Acta*. 1996. V. 41. P. 2253.
18. Назмутдинов Р.Р., Шапник М.С., Малючева О.Н. // *Электрохимия*. 1991. Т. 27. С. 1275.
19. Nazmutdinov R.R., Probst M., Heinzinger K. // *Chem. Phys. Lett.* 1994. V. 222. P. 101.
20. Watts-Tobin R.J. // *Phil. Mag.* 1961. V. 6. P. 133.
21. Guidelli R. // *J. Electroanalyt. Chem.* 1986. V. 197. P. 776.
22. Куклин Р.Н. // *Электрохимия*. 1998. Т. 34. С. 1303.
23. Williams F., Varma S.P., Hillenius S. // *J. Chem. Phys.* 1976. V. 64. P. 1549.
24. Базь А.И., Зельдович Я.Б., Переломов А.М. *Рассеяние, реакции и распады в квантовой механике*. М.: Наука, 1966. 339 с.
25. Бродский А.М., Гуревич Ю.Я., Плесков Ю.В., Ротенберг З.А. *Современная фотоэлектрохимия. Фотоэмиссионные явления*. М.: Наука, 1974. 167 с.
26. Ашкрофт Н., Мермин Н. *Физика твердого тела*. М.: Мир, 1979. Т. 1.
27. Gurney R. // *Proc. Roy. Soc.* 1931. V. 134. P. 1371.
28. Догондзе Р.Р., Кузнецов А.М. *Кинетика гетерогенных химических реакций в растворах. Кинетика и катализ*. М.: ВИНТИ, 1978.
29. Кристаллик Л.И. *Электродные реакции. Механизм элементарного акта*. М.: Наука, 1982. 224 с.
30. Куклин Р.Н. // *Электрохимия*. 1998. Т. 34. С. 1.
31. Григин А.П. // *Электрохимия*. 1993. Т. 29. С. 269.