

УДК 544.653.2

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ НА АНОДНО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ СЕРЕБРЯНО-ПАЛЛАДИЕВЫХ СПЛАВАХ

Е. В. Бедова, О. А. Козадеров[✉]

*Воронежский государственный университет
394018, Россия, Воронеж, Университетская пл., 1*

[✉] E-mail: ok@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 15.09.2018 г.

Изучена электрокаталитическая активность электродных материалов, синтезированных анодным селективным растворением сплавов системы Ag–Pd, построенных на основе серебра (4 и 8 ат. % Pd). Установлены кинетические закономерности электроокисления муравьиной кислоты на компактном палладии и анодно-модифицированных Ag,Pd-сплавах в кислом сульфатном растворе. С привлечением нестационарных электрохимических измерений определены условия анодного окисления муравьиной кислоты на Pd и Ag,Pd-сплавах в зависимости от состава электродной системы и режима предварительной электрохимической модификации сплава. Выявлена роль развития поверхности сплавного электрода в кинетике анодной деструкции муравьиной кислоты.

Ключевые слова: серебро, палладий, сплавы, селективное растворение, высокоразвитая поверхность, муравьиная кислота, анодное окисление, электрокатализ.

ELECTROOXIDATION KINETICS OF FORMIC ACID ON ANODICALLY MODIFIED SILVER-PALLADIUM ALLOYS

Eugenia V. Bedova, <https://orcid.org/0000-0002-1284-7909>, iev.vsu@mail.ru
Oleg A. Kozaderov[✉], <https://orcid.org/0000-0002-0249-9517>, ok@chem.vsu.ru

*Voronezh State University
1, Universitetskaya Pl., Voronezh, 394018, Russia*

Received 15 September 2018

The electrocatalytic activity of electrode materials synthesized by anodic selective dissolution of Ag–Pd alloys based on silver (4 and 8 at. % Pd) was studied. The kinetic laws of the electrooxidation of formic acid on compact palladium and anodically modified Ag,Pd-alloys in an acidic sulphate solution have been established. The conditions for anodic oxidation of formic acid on Pd and Ag,Pd-alloys were determined depending on the composition of the electrode system and the mode of the preliminary electrochemical modification of the alloy with the use of non-stationary electrochemical measurements. The effect of the electrode surface development in the kinetics of formic acid anodic destruction is revealed.

Key words: silver, palladium, alloys, selective dissolution, highly developed surface, formic acid, anodic oxidation, electrocatalysis.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2018-18-3-141-154>

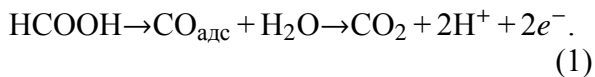
ВВЕДЕНИЕ

Муравьиная кислота HCOOH является перспективным источником энергии для топливных элементов, в которых токообразующей реакцией является прямое окисление жидкого топлива [1–5]. В таком низкотемпературном химическом источнике то-

ка с твердополимерным мембранным электролитом электроэнергия вырабатывается за счёт пространственно разделённого взаимодействия между окислителем и восстановителем, которые подаются соответственно к катоду и аноду элемента. Преимуществами устройства являются относительно высокая удельная мощность; простота хра-

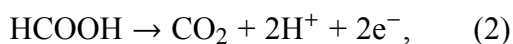
нения, подачи и обработки жидкого топлива; возможность миниатюризации элемента и его эксплуатации при комнатной температуре. Наряду с муравьиной кислотой в устройствах такого типа могут использоваться и иные восстановители – низшие спирты, боргидриды. Наиболее изученным, но весьма сложным является процесс анодного окисления метанола, существенным недостатком которого является кроссовер через мембрану. В случае НСООН данный эффект отсутствует; кроме того, муравьиная кислота менее токсична, чем метиловый спирт.

В отличие от аналогичного устройства, работающего на метаноле, в топливном элементе на муравьиной кислоте чаще используется не платиновый, а палладиевый катализатор. Это позволяет существенно уменьшить энергопотери, вызванные высоким перенапряжением процесса анодного окисления НСООН на Pt. Дело в том, что процесс анодной деструкции НСООН на Pt-электроде протекает по двухстадийному (так называемому «непрямому») механизму дегидратации [1, 6, 7]:



Реакция сопровождается образованием стабильных промежуточных частиц, блокирующих поверхность электрода, а потому ингибирующих процесс электроокисления (ЭО). Наиболее вероятным интермедиатом является монооксид углерода $\text{СО}_{\text{адс}}$, однако не исключено образование и иных промежуточных частиц, например $\text{ОН}_{\text{адс}}$ и $\text{СООН}_{\text{адс}}$.

Напротив, на палладии процесс электроокисления муравьиной кислоты протекает преимущественно по «прямому» механизму дегидрирования [1, 6, 7]:



в котором не формируются прочно адсорбированные интермедиаты и не происходит деактивация палладиевого электрода.

Электроды топливного элемента обычно содержат палладий в виде высокодисперсных частиц, нанесённых на углеродный

носитель. При этом для поддержания высокой мощности используется большое количество металла, что приводит к значительному удорожанию элемента. Кроме того, при высокой загрузке палладия увеличивается толщина анодного каталитического слоя, растёт диффузионное перенапряжение, а наночастицы Pd легко подвергаются агломерации. В результате уменьшается электрохимически активная площадь поверхности электрода. Наконец, палладий, как и платина, подвержен отравлению интермедиатами процесса электроокисления НСООН, например СО. Все эти факторы способствуют снижению производительности элемента.

В данной работе рассматривается альтернативный метод синтеза Pd-содержащих электродных материалов с относительно низким содержанием палладия, который заключается в электрохимическом селективном растворении (СР) гомогенных Ag,Pd-сплавов. Главной отличительной особенностью процесса СР бинарного *A,B*-сплава является формирование неравновесного поверхностного слоя, обогащённого электрохимически стабильным (более благородным) компонентом *B* [8–12] и пересыщенного структурными дефектами [13]. Если исходная концентрация металла *B* в *A,B*-сплаве ниже так называемой концентрационной границы стойкости Таммана [14, 15], а селективное растворение идёт интенсивно, то структурно-вакансионная дефектность поверхностного слоя повышается настолько, что атомы электрохимически стабильного металла переходят в энергонасыщенное, метастабильное состояние [16]. Максимальный эффект наблюдается при пропускании через электрод определённого критического заряда q_{cr} , которому в соответствии с законом Фарадея отвечает растворение некоего критического количества электроотрицательного компонента *A*, а также при превышении критического значения анодного потенциала растворения E_{cr} [17, 18]. Показано [19, 20], что в закритических условиях анодного селективно-

го растворения, когда $E > E_{cr}$ и $q > q_{cr}$, становится возможным фазовое превращение – рекристаллизация более благородного металла в собственную морфологически разупорядоченную, нанопористую фазу. Данное явление подтверждено различными методами изучения состояния поверхности на примере бинарных металлических твёрдых растворов, включая Ag–Pd [21]. С учётом того, что именно химические, структурно-энергетические, фазовые и морфологические изменения в состоянии поверхностного слоя оказывают сильное влияние на течение электрохимических и хемосорбционных процессов – элементарных стадий любой электрокаталитической реакции, становится очевидной принципиальная возможность управления электрокаталитической активностью сплавного электродного материала путём его контролируемого селективного растворения.

Цель работы – установить кинетические закономерности электроокисления муравьиной кислоты на палладии и анодно-модифицированных Ag,Pd-сплавах в кислом сульфатном растворе в зависимости от исходного состава электродной системы и режима селективного растворения сплава, а также выявить роль развития поверхности электрода в кинетике анодной деструкции HCOOH.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводились на поликристаллических палладии и сплавах системы Ag–Pd (атомная доля палладия 4 и 8%). Сплавы серебра с палладием готовили прямым сплавлением металлов в предварительно вакуумированной и заполненной аргоном индукционной вольфрамовой печи в тиглях из Al_2O_3 . Систему выдерживали в расплавленном состоянии при 1723 К, затем охлаждали до 1373 К со скоростью 600 К/ч, после чего закаливали в воду. Все полученные сплавы согласно диаграмме состояния, температуре отжига и режиму закалки представляли собой статистически разупорядоченные твёрдые растворы [22]. При изготов-

лении электродов сплавы разрезали, шлифовали и помещали в оправу из полимеризуемой эпоксидной смолы. Подготовка поверхности электрода к электрохимическим измерениям включала: зачистку на шлифовальной бумаге с уменьшающейся зернистостью, полировку до зеркального блеска на замше с водной суспензией MgO, промывку дистиллированной водой, обезжиривание этиловым или изопропиловым спиртом с последующей промывкой бидистиллированной водой, сушку фильтровальной бумагой.

Рабочие растворы состава 0.1 М KNO_3 + 10^{-3} М HNO_3 + 10^{-3} М $AgNO_3$ (для анодной модификации сплавов) и 0.05 М H_2SO_4 + 1 М HCOOH (для опытов по анодному окислению муравьиной кислоты) готовили на дважды дистиллированной воде из реактивов марки ч.д.а. или х.ч., а также фиксанальных растворов кислот. Эксперименты вели в перемешиваемых деаэрированных растворах. Деаэрацию проводили аргоном (х.ч.) непосредственно в ячейке в течение не менее 2 часов.

В электрохимических исследованиях применяли стандартную трёхэлектродную ячейку без разделения пространств рабочего и вспомогательного электродов. Вспомогательный электрод – платина. Хлорид-серебряный электрод сравнения находился в отдельном сосуде и соединялся с ячейкой электролитическим мостиком, заполненным насыщенным раствором нитрата аммония. Значения потенциалов E в работе даны относительно стандартного водородного электрода (с.в.э.). Удельный электрический заряд q и плотность тока i рассчитывали на единицу истинной площади исходной поверхности электрода, факторы шероховатости и степень морфологического развития которой определены по [23].

Измерение и поддержание электродного потенциала, а также регистрацию поляризационных кривых производили при помощи универсального компьютеризованного потенциостатического комплекса *IPC-Pro-L*. Подготовленный к опыту электрод

помещали в ячейку, заполненную деаэрированным рабочим раствором, и выдерживали некоторое время до установления квазистационарного значения бестокового потенциала. При потенциодинамических измерениях задавали скорость сканирования потенциала v и фиксировали i, E -зависимость. В хроноамперометрических измерениях задавали потенциал $E = \text{const}$ и записывали i, t -зависимость.

Анодно-модифицированные Ag,Pd-сплавы получали селективным растворением серебра в кислом нитратном растворе состава для анодной модификации сплавов в потенциостатических условиях поляризации, кулонометрически регистрируя электрический заряд, пропущенный через сплавной электрод. Значения анодного потенциала E_{mod} и пропущенного при модификации заряда q_{mod} заведомо превышали критические параметры морфологического развития поверхности Ag,Pd-сплавов, приведённые в таблице.

Критические параметры развития поверхности Ag,Pd-сплавов в растворе $0.1 \text{ M KNO}_3 + 10^{-3} \text{ M HNO}_3 + 10^{-3} \text{ M AgNO}_3$

Critical parameters of Ag,Pd-alloys surface development in $0.1 \text{ M KNO}_3 + 10^{-3} \text{ M HNO}_3 + 10^{-3} \text{ M AgNO}_3$

Объёмная атомная доля палладия в сплаве, %	Критический потенциал E_{cr} , мВ	Критический заряд q_{cr} , мКл/см ²
4	703	0.5
8	717	0.8

Значение критического потенциала предварительно оценивали графическим методом касательных к анодной поляризационной кривой [24], который согласно данным [23] даёт завышенный результат. Уточнение проводили, снимая серию потенциостатических I, t -кривых в окрестности критического потенциала для каждого рассматриваемого сплава. На всех хроноамперограммах, перестроенных в двойных логарифмических координатах, оказалось возможным выделить протяжённые линейные

участки, отвечающие, вероятно, контролю СР со стороны диффузионной стадии. Однако, начиная с некоторого момента времени, спад тока становится менее выраженным, и на биполярной кривой наблюдается отклонение от линейности, но только при достижении определённого анодного потенциала. Согласно [23] такое искривление хроноамперограммы вызвано ростом скорости СР за счёт фазовых превращений палладия и развития поверхности Ag,Pd-электрода, поэтому соответствующее значение потенциала принимали за критическое E_{cr} . Критический заряд q_{cr} находили, интегрируя вольтамперограмму анодного селективного растворения Ag,Pd-сплава от стационарного потенциала до E_{cr} .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Циклическая вольтамперограмма окисления муравьиной кислоты на компактном палладии в сернокислом растворе представлена на рис. 1, поляризационные кривые для модифицированного Ag,Pd-сплава показаны на рис. 2.

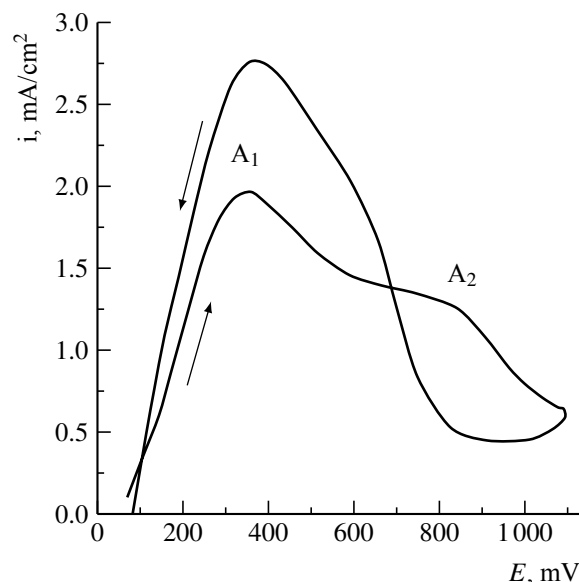


Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма, полученная на компактном Pd в растворе $0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ M HCOOH}$ при $v = 100 \text{ мВ/с}$. Стрелками указано направление сканирования потенциала

Fig. 1. Cyclic voltammogram of compact Pd in $0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ M HCOOH}$. Scan rate $v = 100 \text{ мВ/с}$. The arrows indicate the direction of potential scanning

Видно, что на анодной ветви циклограммы, регистрируемой на Pd, наблюдаются два максимума – A_1 и A_2 . Максимум A_1 обычно связывают с прямым электроокислением муравьиной кислоты по уравнению (1). Анодный пик A_2 , вероятно, обусловлен протеканием реакции анодной деструкции муравьиной кислоты с формированием стабильных промежуточных частиц, например, монооксида углерода CO, блокирующих поверхность рабочего электрода и в целом ингибирующих весь процесс электроокисления [25–28]. Достаточно резкий максимум, регистрируемый на катодной ветви циклической кривой, можно объяснить доокисле-

нием муравьиной кислоты и интермедиатов, адсорбированных на поверхности электрода.

В отличие от палладия в случае анодно-модифицированных Ag,Pd-сплавов на анодной ветви вольтамперограммы наблюдается только один максимум А, область потенциалов которого отвечает механизму прямого электроокисления НСООН (см. рис. 2). На катодной ветви поляризационной кривой при определённых условиях регистрируются уже не анодные, а катодные токи. Действительно, если потенциал реверса сканирования не превышает 710 мВ, то на катодной ветви, как и в случае чистого палладия, продолжается электроокисление НСООН (см. рис. 2, кривая 2). Учитывая, что при $E > 710$ мВ становится возможным селективное растворение серебра из модифицированных Ag,Pd-сплавов, наблюдаемый эффект можно объяснить деактивацией поверхности электрода в результате химического восстановления образующихся при СР сплава ионов серебра муравьиной кислотой. Таким образом, варьирование E_{rev} позволяет сохранять рабочую поверхность электродного материала активной по отношению к процессу анодного окисления НСООН.

Немаловажную роль в анодном поведении Ag,Pd-сплава в водном растворе муравьиной кислоты играет величина электрического заряда q_{mod} , пропущенного через электрод при его предварительной модификации селективным растворением. Как видно из рассмотрения рис. 3, при увеличении q_{mod} скорость анодного окисления муравьиной кислоты в целом возрастает. Это происходит несистематично, причём токи на модифицированном сплаве Ag4Pd даже после незначительной модификации заметно выше, чем на компактном палладии. Для выбранного в работе максимального режима модификации сплава Ag4Pd ($E_{mod} = 888$ мВ; $q_{mod} \cong 300q_{cr}$) даже с учётом степени развития поверхности высота пика более чем в три раза больше, чем для чистого Pd.

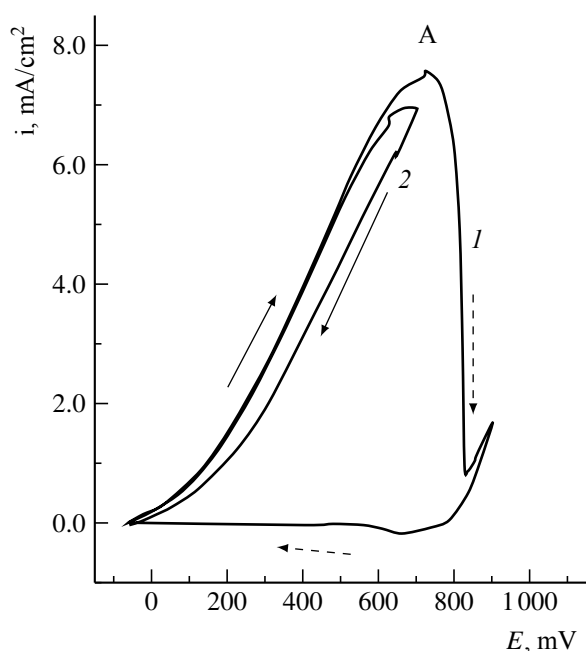


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы, полученные на анодно-модифицированном сплаве Ag8Pd при $\nu = 10$ мВ/с в растворе 0.05 М $H_2SO_4 + 1$ М НСООН при разных потенциалах реверса сканирования $E_{rev} = 903$ мВ (1) и 703 мВ (2). Режим анодной модификации сплава: раствор 0.1 М $KNO_3 + 10^{-3}$ М $HNO_3 + 10^{-3}$ М $AgNO_3$, потенциал $E_{mod} = 903$ мВ, пропущенный заряд $q_{mod} = 243$ мКл/см²

Fig. 2. Cyclic voltammograms of the anodically modified Ag8Pd alloy in 0.05 М $H_2SO_4 + 1$ М НСООН at different scanning reverse potentials $E_{rev} = 903$ мВ (1), and 703 мВ (2). Scan rate $\nu = 10$ мВ/с. Mode of anodic modification of the alloy: solution of 0.1 М $KNO_3 + 10^{-3}$ М $HNO_3 + 10^{-3}$ М $AgNO_3$, potential $E_{mod} = 903$ мВ, electric charge $q_{mod} = 243$ мКл/см²

Весьма показательной является и роль потенциала предварительной анодной модификации Ag,Pd-сплава в значении скорости электроокисления HCOOH (рис. 4). Так, если $E_{mod} < E_{cr}$, то муравьиная кислота вообще не подвергается анодной деструкции, а на i, E -кривой регистрируется лишь рост тока, отвечающий закритическому СР серебра.

Напротив, при условии $E_{mod} > E_{cr}$ в области потенциалов электроокисления муравьиной кислоты наблюдаются значительные токи, при этом стационарный потенциал сплава существенно разлагораживается. Таким образом, превышение обоих критических параметров (E_{cr} и q_{cr}), отвечающих началу морфологического развития и фазовых превращений в поверхностном слое Ag,Pd-систем, является необходимым условием активации анодно-модифицированного сплава в отношении процесса ЭО кислоты.

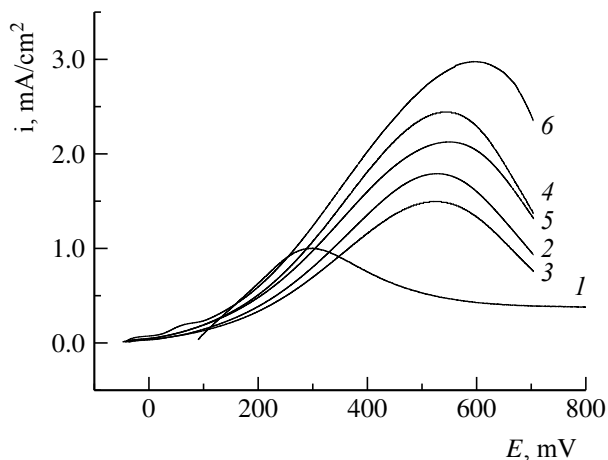


Рис. 3. Вольтамперограммы электроокисления муравьиной кислоты в 0.05 М H₂SO₄ + 1 М HCOOH при $\nu = 10$ мВ/с на Pd (1) и сплаве Ag₄Pd, подвергнутом анодной модификации (2–6). Режимы анодной модификации сплава: раствор 0.1 М KNO₃ + 10⁻³ М HNO₃ + 10⁻³ М AgNO₃, анодный потенциал $E_{mod} = 888$ мВ, пропущенный заряд $q_{mod} = 28$ (2), 56 (3), 85 (4), 113 (5) и 141 мКл/см² (6)

Fig. 3. Voltammograms of the formic acid electrooxidation in 0.05 М H₂SO₄ + 1 М HCOOH on Pd (1) and anodically modified Ag₄Pd (2–6). Scan rate $\nu = 10$ мВ/с. Modes of anodic modification of the alloy: solution of 0.1 М KNO₃ + 10⁻³ М HNO₃ + 10⁻³ М AgNO₃, anodic potential $E_{mod} = 888$ мВ, electric charge $q_{mod} = 28$ (2), 56 (3), 85 (4), 113 (5) and 141 мКл/см² (6)

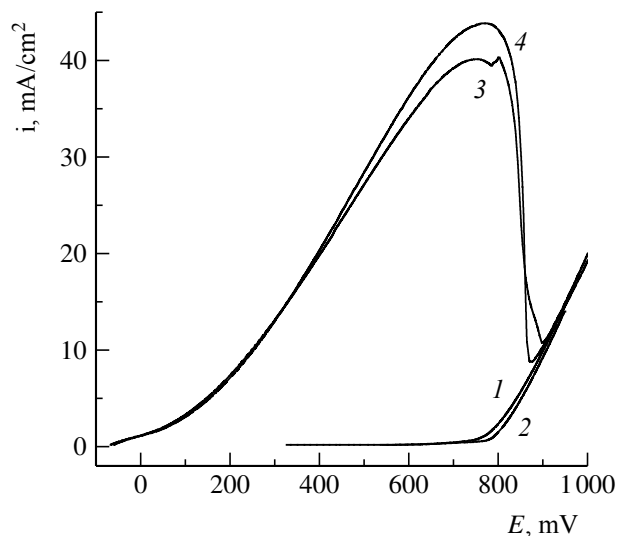
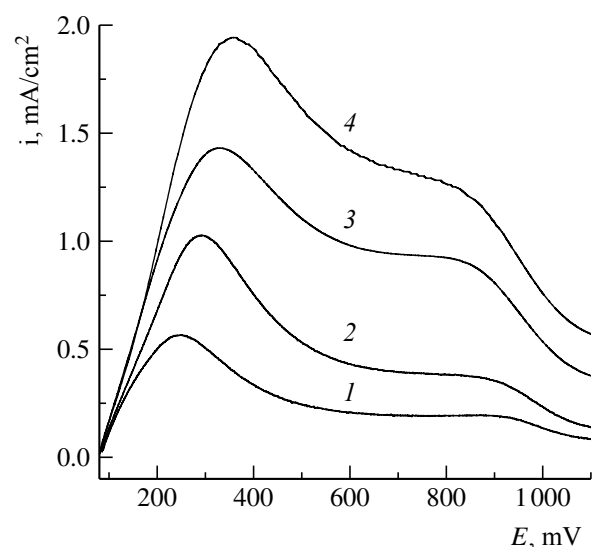


Рис. 4. Вольтамперограммы электроокисления муравьиной кислоты, полученные в 0.05 М H₂SO₄ + 1 М HCOOH при $\nu = 50$ мВ/с на сплаве Ag₈Pd, подвергнутом 10-минутной анодной модификации в 0.1 М KNO₃ + 10⁻³ М HNO₃ + 10⁻³ М AgNO₃ при $E_{mod} = 673$ (1), 773 (2), 873 (3) и 903 мВ (4). Степень развития поверхности сплавов не контролировалась, поэтому плотность тока рассчитана на единицу истинной исходной поверхности электрода.

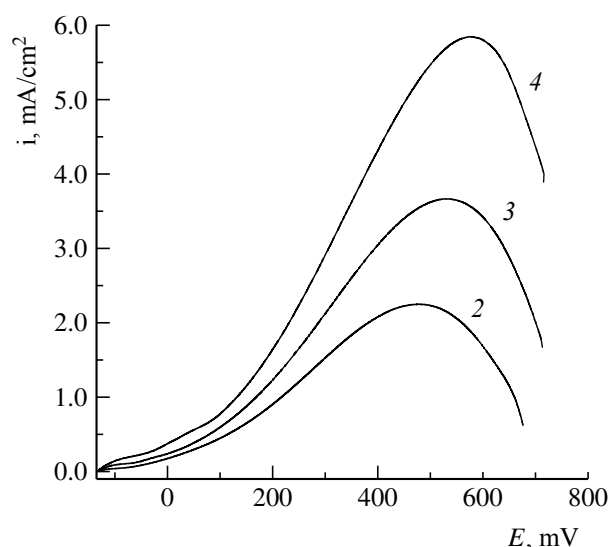
Fig. 4. Voltammograms of formic acid electrooxidation in 0.05 М H₂SO₄ + 1 М HCOOH on Ag₈Pd alloy subjected to a 10-minute anodic modification in 0.1 М KNO₃ + 10⁻³ М HNO₃ + 10⁻³ М AgNO₃ at $E_{mod} = 673$ (1), 773 (2), 873 (3) and 903 мВ (4). Scan rate $\nu = 50$ мВ/с. The degree of surface development of the alloy was not controlled, therefore, the current density is calculated per unit of the true initial electrode surface

Сравнительный анализ вольтамперограмм показывает, что скорость процесса на анодно-модифицированном Ag,Pd-сплаве заметно выше, чем на компактном палладии (рис. 5). Очевидно, это может быть вызвано как ростом площади электродной поверхности, так и электрокаталитическим эффектом, вызванным изменением энергетического состояния палладия в поверхностном слое сплава.

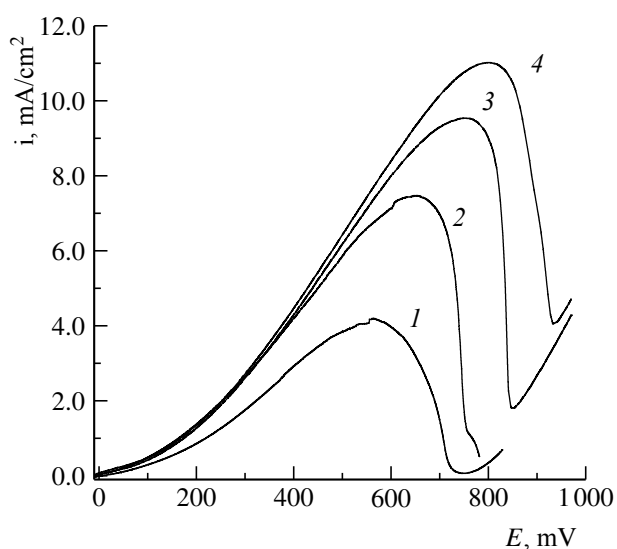
Однако даже с учётом поправки плотности тока на степень развития поверхности скорость процесса на сплаве оказывается относительно более высокой. Кроме того, электроокисление, скорее всего, протекает на островках чистого Pd, занимающих весьма малую площадь, а потому можно предположить повышение каталитической актив-



a/a



b/b



c/c

Рис. 5. Вольтамперограммы, полученные в растворе 0.05 М H_2SO_4 + 1 М HCOOH при скорости сканирования потенциала $\nu = 5$ (1), 10 (2), 50 (3) и 100 мВ/с (4) на компактном Pd (a) и модифицированных сплавах Ag4Pd (б) и Ag8Pd (в). Режимы модификации: раствор 0.1 М KNO_3 + 10^{-3} М HNO_3 + 10^{-3} М AgNO_3 , анодный потенциал $E_{mod} = 888$ мВ, пропущенный заряд $q_{mod} = 141$ мКл/см² (Ag4Pd); $E_{mod} = 903$ мВ, $q_{mod} = 243$ мКл/см² (Ag8Pd)

Fig. 5. Voltammograms obtained in 0.05 M H_2SO_4 + 1 M HCOOH on compact Pd (a), modified alloys Ag4Pd (b) and Ag8Pd (c). Scan rate $\nu = 5$ (1), 10 (2), 50 (3), and 100 mV/s (4). Modification modes: 0.1 M KNO_3 + 10^{-3} M HNO_3 + 10^{-3} M AgNO_3 solution, anodic potential $E_{mod} = 888$ mV, electric charge $q_{mod} = 141$ mC/cm² (Ag4Pd); $E_{mod} = 903$ mV, $q_{mod} = 243$ mC/cm² (Ag8Pd)

ности палладия при переходе к анодно-модифицированным сплавам.

С увеличением скорости сканирования потенциала анодный ток электроокисления HCOOH повышается (см. рис. 5), причём на всех изученных электродных системах. Потенциал максимума E_{max} при этом смещается в положительную область, что указывает на отсутствие обратимости анодного процесса. В свою очередь, максимальный ток i_{max} линейно зависит от корня квадратного из скорости развёртки (рис. 6), что в со-

вокупности с наличием E_{max} , ν -зависимости позволяет использовать уравнение необратимого процесса [29] для анализа кинетической ситуации:

$$i_{max} = 3 \cdot 10^5 \cdot (n_\alpha \alpha) \cdot n \cdot c \cdot D^{1/2} \cdot \nu^{1/2}, \quad (3)$$

но только после поправки на некоторый кинетический ток, поскольку опытная $i_{max}, \nu^{1/2}$ -зависимость не экстраполируется в начало координат. В формуле (3) n_α – количество электронов, принимающих участие в лимитирующей стадии процесса,

α – коэффициент переноса заряда, c и D – соответственно концентрация и коэффициент диффузии электроактивной частицы, установление природы которой не входило в задачи настоящей работы, n – количество электронов, участвующих в брутто-реакции. Видимо, следует говорить о реализации смешанно-кинетического режима электроокисления, когда скорости стадий переноса заряда и некоторой иной кинетической стадии (например, химической реакции) сопоставимы. Не следует полностью исключать и вклад диффузионных ограничений, поскольку для них также справедлива линейность $i_{max}, v^{1/2}$ -зависимости.

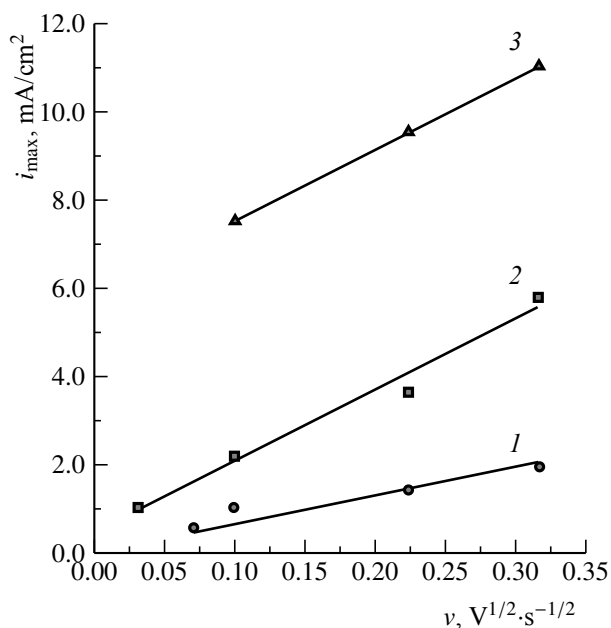


Рис. 6. Зависимость тока максимума вольтамперограмм, полученных на Pd (1) и анодно-модифицированных сплавах Ag4Pd (2) и Ag8Pd (3) в 0.05 М H₂SO₄ + 1 М HCOOH, от квадратного корня из скорости сканирования потенциала. Режимы анодной модификации сплавов: раствор 0.1 М KNO₃ + 10⁻³ М HNO₃ + 10⁻³ М AgNO₃; $E_{mod} = 888$ мВ, $q_{mod} = 141$ мКл/см² (Ag4Pd); $E_{mod} = 903$ мВ, $q_{mod} = 243$ мКл/см² (Ag8Pd)

Fig. 6. Maximum current vs. square root of the scan rate curves obtained on Pd (1) and anodically modified Ag4Pd (2) and Ag8Pd (3) alloys in 0.05 M H₂SO₄ + 1 M HCOOH. Modes of anodic modification of alloys: 0.1 M KNO₃ + 10⁻³ M HNO₃ + 10⁻³ M AgNO₃; $E_{mod} = 888$ mV, $q_{mod} = 141$ mC/cm² (Ag4Pd); $E_{mod} = 903$ mV, $q_{mod} = 243$ mC/cm² (Ag8Pd)

Для установления кинетических закономерностей электроокисления муравьиной кислоты получена серия анодных хроноамперограмм процесса на Pd- и Ag,Pd-сплавах, снятых при разных потенциалах в области вольтамперометрического максимума (рис. 7). Кривые спада тока в коттрелевых координатах характеризуются наличием начального протяжённого участка слабого спада тока, сменяющегося резким падением практически до нуля. Такая форма свидетельствует о выраженной нестационарности процесса и реализации смешанно-кинетического контроля, когда диффузионный массоперенос осложнён некоторой кинетической стадией (например, переноса заряда или химической реакции).

При оценке парциальной скорости этой стадии $i(0)$, характеризующей процесс ЭО муравьиной кислоты в начальный момент времени, принимали во внимание, что если электродный процесс протекает через последовательные стадии массопереноса и кинетическую стадию, то хроноамперограмма при $t \rightarrow 0$ может быть описана выражением [30]:

$$i(t) = i(0) \cdot [1 - \text{const} \cdot t^{1/2}]. \quad (4)$$

Оказалось, что при малых временах опытные $i, t^{1/2}$ -зависимости действительно линейны (см. рис. 7), что позволило методом экстраполяции найти значения кинетических токов $i(0)$, зависимости которых от анодного потенциала ЭО приведены на рис. 8, а.

Их вид достаточно характерен: кривая для компактного палладия линейна в данных координатах, а на кривых модифицированных сплавов выявляется линейный тафелев участок, сменяющийся выходом на предельный ток i_{chem}^{lim} , причём с ростом E кинетический ток увеличивается для всех электродных систем. Наклон полулогарифмического тафелевого участка для палладия равен 0.24 В, что заметно превышает значение для замедленной стадии переноса заряда. Это снова позволяет говорить о наличии затруднений со стороны некоторой

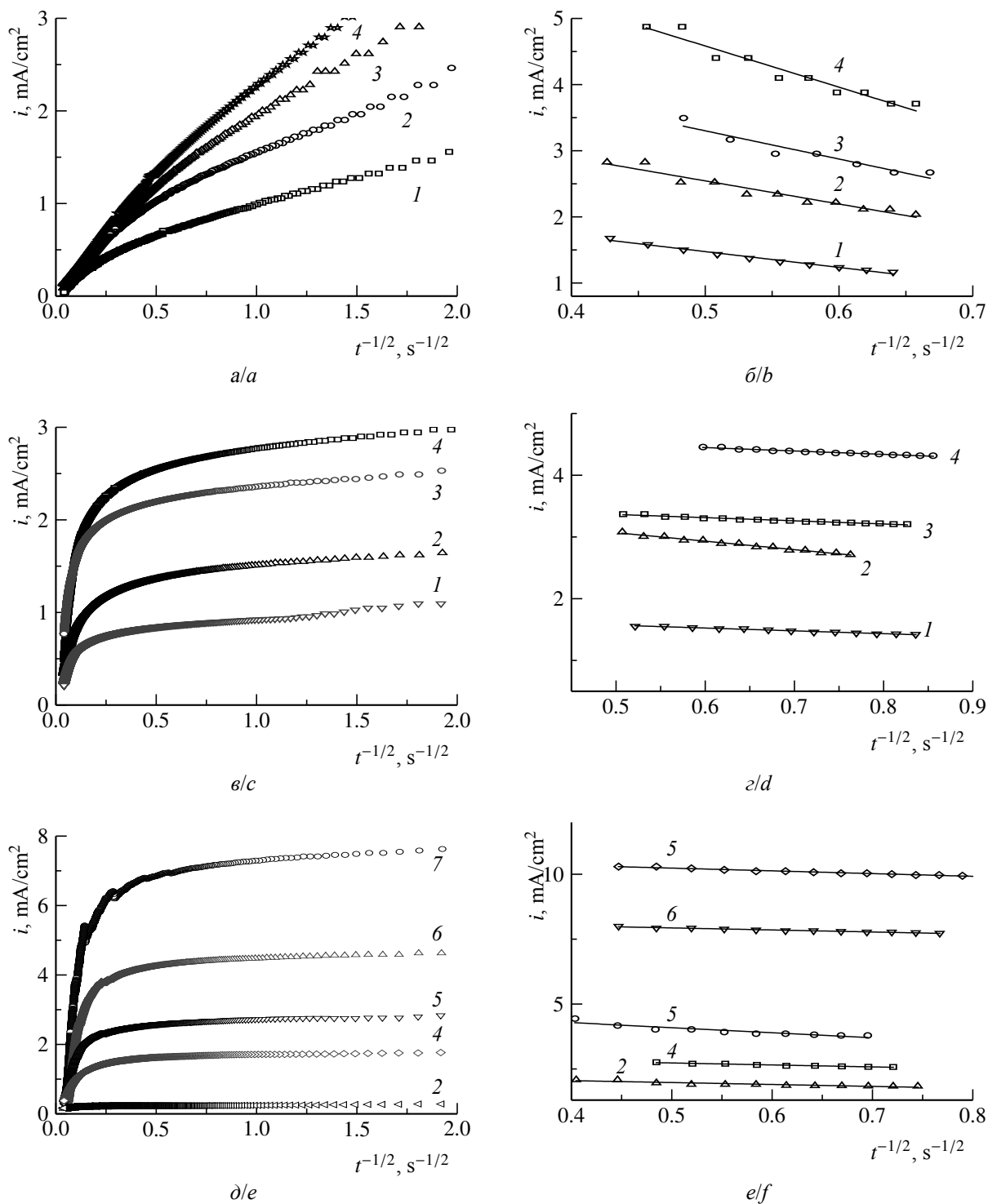


Рис. 7. Хроноамперограммы, полученные в 0.05 M H₂SO₄ + 1 M HCOOH при потенциалах $E = 252$ (1), 302 (2), 352 (3), 402 (4), 502 (5), 602 (6) и 702 мВ (7) на Pd (а, б) и сплавах Ag₄Pd (в, д), Ag₈Pd (е, ф), анодно-модифицированных в растворе 0.1 M KNO₃ + 10⁻³ M HNO₃ + 10⁻³ M AgNO₃ при $E_{mod} = 888$ мВ, $q_{mod} = 141$ мКл/см² (Ag₄Pd) и $E_{mod} = 903$ мВ, $q_{mod} = 243$ мКл/см² (Ag₈Pd)

Fig. 7. Chronoamperograms obtained in 0.05 M H₂SO₄ + 1 M HCOOH at potentials $E = 252$ (1), 302 (2), 352 (3), 402 (4), 502 (5), 602 (6) and 702 mV (7) on Pd (a, b) and Ag₄Pd (c, d) alloys, Ag₈Pd (e, f) anodically modified in 0.1 M KNO₃ + 10⁻³ M HNO₃ + 10⁻³ M AgNO₃ at $E_{mod} = 888$ mV, $q_{mod} = 141$ mC/cm² (Ag₄Pd), and $E_{mod} = 903$ mV, $q_{mod} = 243$ mC/cm² (Ag₈Pd)

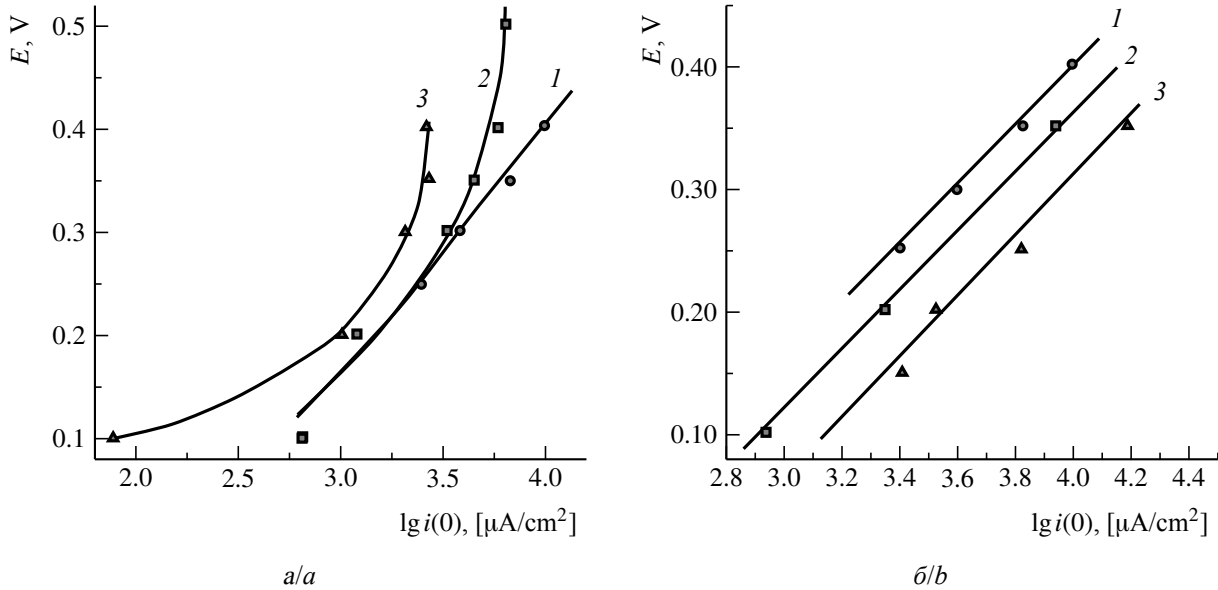


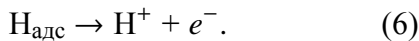
Рис. 8. Тафельские зависимости, полученные в 0.05 М H_2SO_4 + 1 М HCOOH на Pd (1) и сплаве Ag4Pd (2, 3), анодно-модифицированном в 0.1 М KNO_3 + 10^{-3} М HNO_3 + 10^{-3} М AgNO_3 при $E_{mod} = 888$ мВ и $q_{mod} = 28$ (2) и 85 мКл/см² (3) (а) и исправленные на предельный ток тафельские зависимости, полученные в 0.05 М H_2SO_4 + 1 М HCOOH на Pd (1), сплавах Ag4Pd (2) и Ag8Pd (3), анодно-модифицированных в 0.1 М KNO_3 + 10^{-3} М HNO_3 + 10^{-3} М AgNO_3 при $E_{mod} = 888$ мВ и $q_{mod} = 113$ мКл/см² (Ag4Pd) и $E_{mod} = 903$ мВ и $q_{mod} = 487$ мКл/см² (Ag8Pd) (б)

Fig. 8. Tafel plots obtained in 0.05 M H_2SO_4 + 1 M HCOOH on Pd (1) and Ag4Pd (2, 3) alloy anodically modified in 0.1 M KNO_3 + 10^{-3} M HNO_3 + 10^{-3} M AgNO_3 at $E_{mod} = 888$ mV and $q_{mod} = 28$ (2) and 85 mC/cm² (3) (a); Tafel plots corrected for the limiting current, obtained in 0.05 M H_2SO_4 + 1 M HCOOH on Pd (1), Ag4Pd (2) and Ag8Pd (3) alloys, anodically modified in 0.1 M KNO_3 + 10^{-3} M HNO_3 + 10^{-3} M AgNO_3 at $E_{mod} = 888$ mV, $q_{mod} = 113$ mC/cm² (Ag4Pd), and $E_{mod} = 903$ mV, $q_{mod} = 487$ mC/cm² (Ag8Pd) (b)

химической стадии электроокисления муравьиной кислоты, предшествующей электрохимической стадии. Такой стадией может быть, например, диссоциативная хемосорбция молекулы муравьиной кислоты с образованием адсорбированного водорода:



и его дальнейшим электрохимическим окислением:



Дополнительным подтверждением протекания хемосорбционной стадии служит смещение стационарного потенциала палладиевого электрода в сторону отрицательных значений с увеличением концентрации муравьиной кислоты. Согласно [31] такое изменение бестокового потенциала обусловлено, главным образом, изменением активности адсорбированной воды в ходе её вытес-

нения муравьиной кислотой с поверхности металла. Причиной завышенного значения тафелева наклона, возможно, является снижение степени равновесного заполнения поверхности сплава по атомарному водороду с ростом анодного потенциала.

Истинную скорость кинетически необратимой электрохимической стадии ионизации водорода ($i(0)_{\text{corr}}$, не искажённой предшествующей химической стадией (5), нашли корректировкой кинетических токов $i(0)$ на предельное значение $i_{\text{chem}}^{\text{lim}}$ в рамках подхода, развитого ранее в [32]:

$$i(0)_{\text{corr}} = \frac{i(0)}{1 + i(0)/i_{\text{chem}}^{\text{lim}}} \quad (7)$$

Оказалось, что наклон исправленных тафельских зависимостей, полученных на сплавах (рис. 8, б), практически не отличается от таковых на палладии: $dE/d \lg i(0) =$

$= 0.24 \pm 0.03$ мВ. Однако скорость кинетической стадии ЭО на анодно-модифицированных сплавных системах в несколько раз выше, чем на Pd. Учитывая, что все токовые зависимости рассчитаны с поправкой на степень развития поверхности электрода, можно говорить о наличии заметного электрокаталитического эффекта анодно-модифицированных сплавов в отношении реакции анодного окисления муравьиной кислоты в водном серноокислом растворе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Электроокисление муравьиной кислоты на Pd и анодно-модифицированных

Ag,Pd-сплавах в серноокислом растворе на определённых этапах контролируется диффузионным подводом HCOOH, её диссоциативной хемосорбцией и необратимой ионизацией атомарного водорода.

2. Анодная модификация Ag,Pd-сплавов способствует заметному увеличению скорости кинетической стадии ионизации атомарного водорода. Необходимым условием активации анодно-модифицированного сплава в отношении электроокисления HCOOH является превышение не только критического заряда, но и критического потенциала, отвечающих началу морфологического развития и фазовых превращений в поверхностном слое Ag,Pd-систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rice C., Ha S., Masel R. I., Waszczuk P., Wieckowski A., Barnard T. Direct formic acid fuel cells // *J. Power Sources*. 2002. Vol. 111. P. 83–89.
2. Carrette L., Friedrich K. A., Stimming U. Fuel cells – fundamentals and applications // *Fuel cells*. 2001. Vol. 1, № 1. P. 5–39.
3. Yu X., Pickup P. G. Recent advances in direct formic acid fuel cells (DFAFC) // *J. Power Sources*. 2008. Vol. 182. P. 124–132.
4. Lesiak B., Mazurkiewicz M., Malolepszy A., Stobinski L., Mierzwa B., Mikolajczuk-Zychora A., Juchniewicz K., Borodzinski A., Zemek J., Jiricek P. Effect of the Pd/MWCNTs anode catalysts preparation methods on their morphology and activity in a direct formic acid fuel cell // *Applied Surface Science*. 2016. Vol. 387. P. 929–937.
5. Bieloshapka I., Jiricek P., Vorokhta M., Tomsik E., Rednyk A., Perekrstov R., Jurek K., Ukraintsev E., Hruska K., Romanyuk O., Lesiak B. Pd-catalysts for DFAFC prepared by magnetron sputtering // *Applied Surface Science*. 2017. Vol. 419. P. 838–846.
6. Rice C. A., Wieckowski A. Electrocatalysis of Formic Acid Oxidation / ed. M. Shao // *Electrocatalysis in Fuel Cells. Lecture Notes in Energy*. L.: Springer, 2013. Vol. 9. P. 43–67.
7. Jiang K., Zhang H.-X., Zou S., Cai W. B. Electrocatalysis of formic acid on palladium and platinum surfaces: from fundamental mechanisms to fuel cell applications // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. Vol. 16. P. 20360–20376.
8. Маршаков И. К., Введенский А. В., Кондрашин В. Ю., Боков Г. А. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1988. 208 с.
9. Kaiser H. Untersuchungen rum umwandlungsverhalten von InSn-legierungen bei selektiver korrosion // *Werkst. Korros.* 1989. Bd. 40. S. 1–6.
10. Rambert S., Landolt D. Anodic dissolution single phase alloys. I. Surface composition changes on AgPd studied by Auger Electron spectroscopy // *Electrochim. Acta*. 1986. Vol. 31. P. 1421–1431.
11. Rambert S., Landolt D. Anodic dissolution of binary single phase alloys. II. Behavior of CuPd, NiPd and AgAu in LiCl // *Electrochim. Acta*. 1986. Vol. 31. P. 1433–1441.
12. Gniewek J., Pezy J., Baker B. G., Bockris J. O'M. The effect of noble metal additions upon the corrosion of copper: an Auger-Spectroscopic study // *J. Electrochem. Soc.* 1978. Vol. 125. P. 17–23.
13. Pickering H. W., Wagner C. Electrolytic dissolution of binary alloys containing a noble metal // *J. Electrochem. Soc.* 1967. Vol. 114, iss. 7. P. 698–706.
14. Tamman G. Die chemischen und galvanischen Eigenschaften von mischkristallreihen und ihre Atom-Verteilung // *Z. Anorg. Chem.* 1919. Bd. 107, № 1. S. 289–308.
15. Tamman G., Brauns E. Behaviour of gold and its alloys with silver and copper toward nitric and sulphuric acid // *Z. Anorg. Chem.* 1931. Bd. 200, № 1. S. 209–231.
16. Зарцын И. Д., Введенский А. В., Маршаков И. К. О неравновесности поверхностного слоя при анодном растворении гомогенных сплавов // *Электрохимия*. 1994. Т. 30, № 4. С. 544–565.
17. Pickering H. W., Byrne P. J. On preferential anodic dissolution of alloys in the low-current region and the nature of the critical potential // *J. Electrochem. Soc.* 1971. Vol. 118. P. 209–216.
18. Sieradzki K., Dimitrov N., Movrin D., McCall C., Vasiljevic N., Erlebacher J. The dealloying

critical potential // *J. Electrochem. Soc.* 2002. Vol. 149. P. B370-B377.

19. Зарцын И. Д., Введенский А. В., Маршаков И. К. О превращениях благородной компоненты при селективном растворении гомогенного сплава в активном состоянии // *Защита металлов.* 1991. Т. 27, № 1. С. 3–12.

20. Зарцын И. Д., Введенский А. В., Маршаков И. К. Термодинамика неравновесных фазовых превращений при селективном растворении гомогенных бинарных сплавов // *Защита металлов.* 1991. Т. 27, № 6. С. 883–891.

21. Landolt D. Contributions of surface analysis to corrosion science: Selective dissolution and oxidation phenomena in alloy corrosion // *Surf. Interf. Anal.* 1990. Vol. 15, № 7. P. 395–404.

22. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов: в 2 т. М.: Металлургиздат, 1962. Т. 1. 608 с.

23. Козадеров О. А. Массоперенос, фазообразование и морфологическая нестабильность поверхностного слоя при селективном растворении гомогенных металлических сплавов: дис. ... д-ра хим. наук. Воронеж, 2016. 361 с.

24. Козадеров О. А., Дорохов А. В., Введенский А. В. Кинетика фазовых превращений в поверхностном слое бинарного сплава при селективном растворении. IV. Система Ag–Pd|Ag⁺ // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2012. Т. 48, № 4. С. 346–353.

25. Chung S.-Y., Uhm S.-H., Lee J.-K., Kang S.-J., Tak Y.-S., Lee J.-Y. Electrocatalytic oxidation of HCOOH on Pt-based anodes // *J. Ind. Eng. Chem.* 2007. Vol. 13, № 3. P. 339–344.

26. Wang Y., Wu B., Gao Y., Tang Y., Lu T., Xing W., Liu C. Kinetic study of formic acid oxidation on carbon supported Pd electrocatalyst // *J. Power Sources.* 2009. Vol. 192. P. 372–375.

27. Chen Y.-X., Ye S., Heinen M., Jusys Z., Osa-wa M., Behm R. J. Application of *in-situ* attenuated total reflection-fourier transform infrared spectroscopy for the understanding of complex reaction mechanism and kinetics: formic acid oxidation on a Pt film electrode at elevated temperatures // *J. Phys. Chem.* 2006. Vol. 110. P. 9534–9544.

28. Bulushev D. A., Beloshapkin S., Ross J. R. Hydrogen from formic acid decomposition over Pd and Au catalysts // *Catalysis today.* 2010. Vol. 154. P. 7–12.

29. Галуэ З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974. 552 с.

30. MacDonald D. D. Transient techniques in electrochemistry. N.Y.; L.: Plenum Press, 1977. 329 p.

31. Бобринская Е. В., Введенский А. В., Карташова Т. В., Кирилова Л. А. Установление особенностей адсорбции ПАОВ по характеру изменения бес-токового потенциала водородного электрода // *Вестн. Воронеж. гос. ун-та. Сер. Химия, Биология, Фарма-ция.* 2007. № 1. С. 7–16.

32. Кирилова Л. А. Кинетика анодного окисления формальдегида на золоте и сплавах Ag–Au, Cu–Au в щелочных растворах: дис. ... канд. хим. наук. Воронеж, 2007. 172 с.

REFERENCES

1. Rice C., Ha S., Masel R. I., Waszczuk P., Wieckowski A., Barnard T. Direct formic acid fuel cells. *J. Power Sources*, 2002, vol. 111, pp. 83–89.

2. Carrette L., Friedrich K. A., Stimming U. Fuel cells – fundamentals and applications. *Fuel cells*, 2001, vol. 1, no. 1, pp. 5–39.

3. Yu X., Pickup P. G. Recent advances in direct formic acid fuel cells (DFAFC). *J. Power Sources*, 2008, vol. 182, pp. 124–132.

4. Lesiak B., Mazurkiewicz M., Malolepszy A., Stobinski L., Mierzwa B., Mikolajczuk-Zychora A., Juchniewicz K., Borodzinski A., Zemek J., Jiricek P. Effect of the Pd/MWCNTs anode catalysts preparation methods on their morphology and activity in a direct formic acid fuel cell. *Applied Surface Science*, 2016, vol. 387, pp. 929–937.

5. Bieloshapka I., Jiricek P., Vorokhta M., Tom-sik E., Rednyk A., Perekrestov R., Jurek K., Ukrain-tsev E., Hruska K., Romanyuk O., Lesiak B. Pd-cat-alysts for DFAFC prepared by magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 2017, vol. 419, pp. 838–846.

6. Rice C. A., Wieckowski A. Electrocatalysis of Formic Acid Oxidation. In: Shao M. (ed.) *Electrocatalysis in Fuel Cells. Lecture Notes in Energy*, London, Springer, 2013, vol 9, pp. 43–67.

7. Jiang K., Zhang H.-X., Zou S., Cai W. B. Elec-trocatalysis of formic acid on palladium and platinum surfaces: from fundamental mechanisms to fuel cell applications. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, vol. 16, pp. 20360–20376.

8. Marshakov I. K., Vvedensky A. V., Kondrashin V. Yu., Bokov G. A. *Anodnoye rastvoreniye i selektivnaya korroziya splavov* [Anodic dissolution and selective corrosion of alloys]. Voronezh, Izd-vo Voronezh. un-ta, 1988. 208 p. (in Russian).

9. Kaiser H. Untersuchungen rum umwandlungs-verhalten von InSn-legierungen bei selektiver korrosion. *Werkst. Korros.*, 1989, Bd. 40, S. 1–6.

10. Rambert S., Landolt D. Anodic dissolution single phase alloys. I. Surface composition changes on AgPd studied by Auger Electron spectroscopy. *Electrochim. Acta*, 1986, vol. 31, pp. 1421–1431.

11. Rambert S., Landolt D. Anodic dissolution of binary single phase alloys. II. Behavior of CuPd, NiPd

and AgAu in LiCl. *Electrochim. Acta*, 1986, vol. 31, pp. 1433–1441.

12. Gniewek J., Pezy J., Baker B. G., Bockris J. O'M. The effect of noble metal additions upon the corrosion of copper: an Auger-Spectroscopic study. *J. Electrochem. Soc.*, 1978, vol. 125, pp. 17–23.

13. Pickering H. W., Wagner C. Electrolytic dissolution of binary alloys containing a noble metal. *J. Electrochem. Soc.*, 1967, vol. 114, iss. 7, pp. 698–706.

14. Tamman G. Die chemischen und galvanischen Eigenschaften von mischkristallreihen und ihre Atom-Verteilung. *Z. Anorg. Chem.*, 1919, Bd. 107, no. 1, S. 289–308.

15. Tamman G., Brauns E. Behaviour of gold and its alloys with silver and copper toward nitric and sulphuric acid. *Z. Anorg. Chem.*, 1931, Bd. 200, no. 1, S. 209–231.

16. Zartsyn I. D., Vvedensky A. V., Marshakov I. K. O neravnovesnosti poverkhnostnogo sloya pri anodnom rastvorenii homogennykh spлавov [On the nonequilibrium of the surface layer during the anodic dissolution of homogeneous alloys]. *Elektrokimiya* [Russ. J. Electrochemistry], 1994, vol. 30, no. 4, pp. 544–565 (in Russian).

17. Pickering H. W., Byrne P. J. On preferential anodic dissolution of alloys in the low-current region and the nature of the critical potential. *J. Electrochem. Soc.*, 1971, vol. 118, pp. 209–216.

18. Sieradzki K., Dimitrov N., Movrin D., McCall C., Vasiljevic N., Erlebacher J. The dealloying critical potential. *J. Electrochem. Soc.*, 2002, vol. 149, pp. B370–B377.

19. Zartsyn I. D., Vvedensky A. V., Marshakov I. K. O prevrashcheniyakh blagorodnoy komponenty pri selektivnom rastvorenii homogennogo splava v aktivnom sostoyanii [On the transformations of the noble component during the selective dissolution of a homogeneous alloy in the active state]. *Zashchita metallov* [Protection of metall], 1991, vol. 27, no. 1, pp. 3–12 (in Russian).

20. Zartsyn I. D., Vvedensky A. V., Marshakov I. K. Termodinamika neravnovesnykh fazovykh prevrashcheniy pri selektivnom rastvorenii homogennykh binarnykh spлавov [Thermodynamics of non-equilibrium phase transformations during the selective dissolution of homogeneous binary alloys]. *Zashchita metallov* [Protection of metall], 1991, vol. 27, no. 6, pp. 883–891 (in Russian).

21. Landolt D. Contributions of surface analysis to corrosion science: Selective dissolution and oxidation phenomena in alloy corrosion. *Surf. Interf. Anal.*, 1990, vol. 15, no. 7, pp. 395–404.

22. Hansen M., Anderko K. P. *Constitution of Binary Alloys*. New York, McGraw-Hill, 1958. 1305 p.

23. Kozaderov O. A. *Massoperenos, fazoobrazovaniye i morfologicheskaya nestabilnost poverkhnostnogo sloya pri selektivnom rastvorenii homogennykh metallicheskih spлавov*. Dis. dr. him. nauk [Mass transfer, phase formation and morphological instability of the surface layer during the selective dissolution of homogeneous metal alloys]. Diss. Dr. Sci. (Chem.). Voronezh, 2016. 361 p. (in Russian).

24. Kozaderov O. A., Dorokhov A. V., Vvedenskii A. V. Kinetics of phase transformations in the surface layer of a binary alloy upon selective dissolution. IV. Ag–Pd|Ag⁺ system. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2012, vol. 48, no. 4, pp. 411–418.

25. Chung S.-Y., Uhm S.-H., Lee J.-K., Kang S.-J., Tak Y.-S., Lee J.-Y. Electrocatalytic oxidation of HCOOH on Pt-based anodes. *J. Ind. Eng. Chem.*, 2007, vol. 13, no. 3, pp. 339–344.

26. Wang Y., Wu B., Gao Y., Tang Y., Lu T., Xing W., Liu C. Kinetic study of formic acid oxidation on carbon supported Pd electrocatalyst. *J. Power Source*, 2009, vol. 192, pp. 372–375.

27. Chen Y.-X., Ye S., Heinen M., Jusys Z., Osa-wa M., Behm R. J. Application of *in-situ* attenuated total reflection-fourier transform infrared spectroscopy for the understanding of complex reaction mechanism and kinetics: formic acid oxidation on a Pt film electrode at elevated temperatures. *J. Phys. Chem.*, 2006, vol. 110, pp. 9534–9544.

28. Bulushev D. A., Beloshapkin S., Ross J. R. Hydrogen from formic acid decomposition over Pd and Au catalysts. *Catalysis today*, 2010, vol. 154, pp. 7–12.

29. Galus Z. *Fundamentals of Electrochemical Analysis*. New York, Ellis Horwood, 1976. 313 p.

30. MacDonald D. D. *Transient techniques in electrochemistry*. New York, London, Plenum Press, 1977, pp. 329.

31. Bobrinskaya E. V., Vvedenskii A. V., Kartashova T. V., Kirilova L. A. Ustanovlenie osobennostej adsorbicii PAOV po harakteru izmeneniya bestokovogo potentsiala vodorodnogo ehlektroda [Determination of the features of the adsorption of PAOV on the nature of changes in the current-free potential of the hydrogen electrode]. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta, Seriya: Himiya, Biologiya, Farmatsiya*, 2007, no. 1, pp. 7–16 (in Russian).

32. Kirilova L. A. *Kinetika anodnogo okisleniya formal'degida na zolote i spлавah Ag-Au, Cu-Au v shchelochnykh rastvorah*. Dis. kand. him. nauk [Kinetics of anodic oxidation of formaldehyde on gold and Ag-Au, Cu-Au alloys in alkaline solutions]. Diss. Cand. Sci. (Chem.). Voronezh, 2007. 172 p. (in Russian).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Бедова Евгения Валерьевна – аспирант кафедры физической химии химического факультета, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет». Служебный телефон: 8(473)220-85-38, e-mail: iev.vsu@mail.ru

Козадеров Олег Александрович – доктор химических наук, доцент кафедры физической химии химического факультета, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет». Служебный телефон: 8(473)220-85-38, e-mail: ok@chem.vsu.ru

Библиографическое описание статьи

Бедова Е. В., Козадеров О. А. Кинетика электроокисления муравьиной кислоты на анодно-модифицированных серебряно-палладиевых сплавах // *Электрохимическая энергетика*. 2018. Т. 18, № 3. С. 141–154. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2018-18-3-141-154>

For citation

Bedova E. V., Kozaderev O. A. Electrooxidation Kinetics of Formic Acid on Anodically Modified Silver-palladium Alloys. *Electrochemical Energetics*, 2018, vol. 18, no. 3, pp. 141–154 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2018-18-3-141-154>