

4. Экспериментальными данными и термодинамическими расчетами показано, что причина отсутствия влияния ПАВ при высоких отрицательных потенциалах на величины катодного тока для электролитов с фоновым раствором сульфата натрия связана с возможными процессами восстановления сульфатов на осажденном металлическом цинке и на катоде.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Колесников А.В. // Вестн. СГТУ. 2014. Т. 3. № 76. С. 47-52; Kolesnikov A.V. // Bestn. SGTU. 2014. V. 3. N 76. P. 47-52 (in Russian).
2. Колесников А.В. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 40. № 12. С. 110-116; Kolesnikov A.V. // Butlerov Soobshcheniya. 2014. V. 40. N 12. P. 110-116 (in Russian).
3. Колесников А.В., Казанбаев Л.А., Козлов П.А. // Цвет. металлы. 2006. № 8. С. 24-28; Kolesnikov A.V., Kazanbaev L.A., Kozlov P.A. // Tsvetnye metally. 2006. N 8. P. 24 – 28 (in Russian).
4. Минин И.В., Соловьева Н.Д. // Вестн. СГТУ. 2013. Т. 1. № 69. С. 57-62; Minin I.V., Solovyova N.D. // Bestn. SGTU. 2013. V. 1. N 69. P. 57-62 (in Russian).
5. Медведев Г.И., Янчева Е.А. // Электрохимия. 1991. № 10. С. 1231-1235; Medvedev G.I., Yancheva E.A. // Elektrokimiya. 1991. N 10. P. 1231-1235 (in Russian).
6. Медведев Г.И., Макрушин Н.А., Хамуньела В. // ЖПХ. 2007. Т. 80. № 8. С. 1276-1281; Medvedev G.I., Makrushin N.A., Hamunela V. // Zhurn. Prikl. Khimii. 2007. V. 80. N 8. P. 1276-1281 (in Russian).
7. Титова В.Н., Казаков В.А., Явич А.А. // Электрохимия. 1996. № 5. С. 562-569; Titova V.N., Kazakov V.A., Yavich A.A. // Elektrokimiya. 1996. N 5. P. 562-569 (in Russian).
8. Гороховская И.И., Гороховский В.М. Практикум по электрохимическим методам анализа. М.: Высш. шк. 1983. 192 с.; Gorokhovskaya I.I., Gorokhovskiy V.M. Workshop on electrochemical methods of analysis. M.: Vyssh. Shkola. 1983. 192 p. (in Russian).
9. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир. 1974. 552 с.; Galyus Z. Theoretical foundations of electrochemical analysis. M.: MIR. 1974. 552 p. (in Russian).
10. Кудрявцев А.А. Составление химических уравнений. М.: Высш. шк. 1968. 359 с.; Kudryavtsev A.A. Preparation of chemical equations. M.: Vyssh. Shkola. 1968. 359 p. (in Russian).
11. Скорчеллетти В.В. Теоретическая электрохимия. Л.: Химия. 1974. 567 с.; Skorchelletti V.V. Theoretical electrochemistry. L.: Khimiya. 1974. 567 p. (in Russian).
12. Осипова Е.А., Зайцев Н.К., Федулов Д.М., Дедов А.Г. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2. Химия. Т. 45. № 6. С. 405-409; Osipova E.A., Zaitsev N.K., Fedulov D.M., Dedov A.G. // Vestn. Mosk. Univ. Ser.2. Khimiya. 2004. V. 45. N 6. P. 405-409 (in Russian).

УДК 541.138.2

В.В. Пантелеева, А.Б. Шеин

### АНОДНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДА НА СИЛИЦИДАХ ЖЕЛЕЗА, КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ В ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

(Пермский государственный национальный исследовательский университет)  
e-mail: [ashein@psu.ru](mailto:ashein@psu.ru)

*Методами поляризационных и импедансных измерений исследованы кинетические закономерности реакции выделения кислорода на моносилицидах железа, кобальта и никеля в растворах (0,1-5,0) М NaOH. Определены величины  $dE/dlgi$ ,  $dlgi/dpH$ ,  $dE/dpH$ . Установлено, что выделение кислорода на FeSi-, CoSi- и NiSi-электродах в щелочном электролите имеет закономерности, характерные для Fe-, Co- и Ni-электродов соответственно.*

**Ключевые слова:** реакция выделения кислорода, силицид железа FeSi, силицид кобальта CoSi, силицид никеля NiSi, щелочной электролит, импеданс

Анодное образование кислорода имеет большое теоретическое и практическое значение [1]. Исследованию механизма и кинетических закономерностей реакции выделения кислорода

(р.в.к.) на разных металлах посвящено значительное количество работ [2-4]. Широко изученными в этом отношении материалами являются металлы группы железа [5-10].

Авторы [11-13] сообщают, что в щелочных средах анодное поведение моносилцидов железа, кобальта и никеля является довольно близким к поведению соответствующих металлов; последнее обусловлено селективным (химическим и электрохимическим) растворением кремния из поверхностного слоя силицидов и обогащением поверхности металлом и продуктами его окисления. Следовательно, закономерности р.в.к. на FeSi, CoSi и NiSi в щелочном электролите могут быть близки к закономерностям р.в.к. на Fe, Co и Ni. В то же время, выделение кислорода на силицидах может иметь особенности по сравнению с металлами, связанные с влиянием материала подложки на кинетику и механизм р.в.к. и возможным содержанием в составе пассивной пленки, присутствующей на поверхности силицидов при этих потенциалах, продуктов окисления кремния (диоксида кремния и силикатов).

Предметом настоящей работы является установление кинетических закономерностей р.в.к. на моносилцидах железа, кобальта и никеля в щелочном электролите различной концентрации и определение роли металла и кремния в кинетике данного процесса.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электрохимические измерения проведены при комнатной температуре  $\sim (20-22)^\circ\text{C}$  в условиях естественной аэрации в неперемешиваемых растворах (0,1-5,0) М NaOH. Для приготовления рабочих растворов использовали деионизованную воду (удельное сопротивление воды – 18,2 МОм·см, содержание органического углерода – 4 мкг/л), полученную с помощью системы очистки воды Milli-Q фирмы Millipore, и NaOH марки «х.ч.».

Используемые для измерений моносилциды железа, кобальта и никеля получены из кремния КПЗ-1 (99,99 мас.% Si), карбонильного железа В-2 (99,98 мас.% Fe), электролитического кобальта К-0 (99,98 мас.% Co) и электролитического никеля Н-0 (99,99 мас.% Ni) методом Чохральского в печи для промышленного выращивания монокристаллов ОКБ-8093 («Редмет-8»).

Перед проведением измерений рабочую поверхность электродов шлифовали абразивными бумагами с последовательным уменьшением размера зерна, обезжиривали этиловым спиртом, ополаскивали рабочим раствором. При погружении в раствор электроды выдерживали при потенциале разомкнутой цепи до установления стационарного значения потенциала, далее снимали спектры импеданса и вольтамперные кривые. Перед измерением спектров импеданса при каждом потенциале проводили потенциостатическую по-

ляризацию электродов до установления практически постоянного значения тока, после чего начинали измерения импеданса при данном  $E$  и более высоких потенциалах, изменяя потенциал с определенным шагом. На основе полученных значений  $i$  для данного значения  $E$  строили анодные потенциостатические кривые. Диапазон используемых в импедансных измерениях частот  $f$  – от 20 кГц до 0,01 Гц, амплитуда переменного сигнала 10 мВ. В качестве критерия оценки эквивалентных схем на их пригодность для моделирования экспериментальных спектров импеданса использовали параметр  $\chi^2$  (хи-квадрат, вычисляется в ZView2); эквивалентная схема считалась удовлетворительной при  $\chi^2 < 10^{-3}$  (при использовании весовых коэффициентов, рассчитанных по экспериментальным значениям модуля импеданса).

Электрохимические измерения проводили с помощью потенциостата-гальваностата с встроенным частотным анализатором Solartron 1280С фирмы Solartron Analytical в ячейке ЯСЭ-2 с разделенными пористой стеклянной диафрагмой катодным и анодным отделениями. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод, в качестве вспомогательного электрода – платиновый электрод. Все потенциалы в работе приведены относительно стандартного водородного электрода.

При электрохимических измерениях и обработке полученных данных использовали программы CorrWare2, ZPlot2, ZView2 (Scribner Associates, Inc.).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анодные потенциостатические кривые FeSi-, CoSi- и NiSi-электродов в растворах (0,1-5,0) М NaOH в области потенциалов выделения кислорода представлены на рис. 1. С ростом концентрации NaOH плотность тока на поляризационных кривых FeSi, CoSi и NiSi во всем исследованном диапазоне потенциалов повышается; исключение составляет только величина  $i$  на силициде железа в 0,1 М NaOH (рис. 1а).

Тафелевский наклон линейного участка  $\lg i, E$ -кривой FeSi-электрода в растворе 0,1 М NaOH в области выделения кислорода равен 0,066 В, а в растворах (0,5-5,0) М NaOH составляет (0,140-0,162) В. Порядок реакции по  $\text{OH}^-$ -ионам равен  $(d\lg i/d\text{pH})_{E=0,85\text{В}} \approx 1,2$ , а зависимость потенциала электрода от рН раствора характеризуется производной  $dE/d\text{pH} = -0,202$  В (при  $i = 1 \cdot 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup>). Величины  $(d\lg i/d\text{pH})_{E=\text{const}}$  и  $(dE/d\text{pH})_{i=\text{const}}$  рассчитаны для растворов (0,5-5,0) М NaOH. В растворе 0,1М NaOH на данном участке поляризационной кривой на поверхности силицида наблюдается интенсивное выделение кислорода, в растворах (0,5-5,0) М

NaOH отмечается образование небольших пузырьков.

Спектры импеданса FeSi в растворе 0,1M NaOH состоят из двух очерченных емкостных полуокружностей, диаметр которых уменьшается с увеличением  $E$  (рис. 2); в растворах (0,5-5,0) M NaOH – из высокочастотной (ВЧ) емкостной полуокружности и низкочастотной (НЧ) наклонной

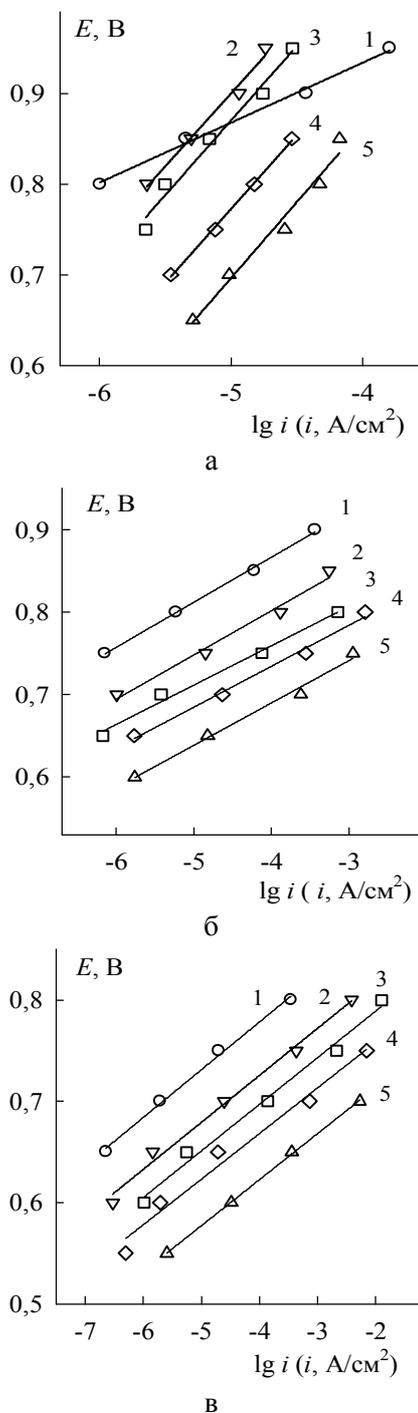


Рис. 1. Анодные потенциостатические кривые FeSi (а), CoSi (б) и NiSi (в) в растворах NaOH, M: 1 – 0,1, 2 – 0,5, 3 – 1,0, 4 – 2,0, 5 – 5,0  
 Fig. 1. Anodic polarization curves for FeSi (a), CoSi (б) and NiSi (в) in NaOH, M: 1 – 0.1, 2 – 0.5, 3 – 1.0, 4 – 2.0, 5 – 5.0

прямой (рис. 3); прямая располагается в том же частотном диапазоне, что и при потенциалах пассивного состояния электрода [13].

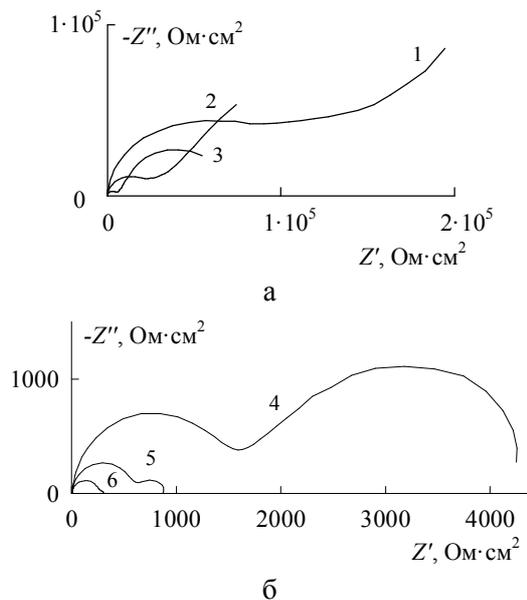


Рис. 2. Спектры импеданса FeSi в 0,1 M NaOH при  $E$ , В: 1 – 0,70, 2 – 0,75, 3 – 0,80, 4 – 0,85, 5 – 0,90, 6 – 0,95  
 Fig. 2. Impedance spectra for FeSi in 0.1 M NaOH at  $E$ , V: 1 – 0.70, 2 – 0.75, 3 – 0.80, 4 – 0.85, 5 – 0.90, 6 – 0.95

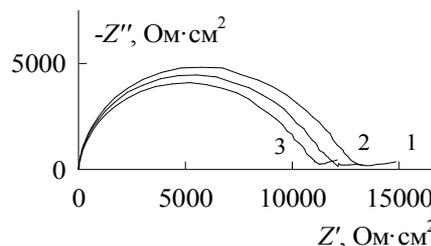


Рис. 3. Спектры импеданса FeSi в 1,0 M NaOH при  $E$ , В: 1 – 0,85, 2 – 0,90, 3 – 0,95  
 Fig. 3. Impedance spectra for FeSi in 1.0 M NaOH at  $E$ , V: 1 – 0.85, 2 – 0.90, 3 – 0.95

По данным работ [9, 10, 14] в области перепассивации в растворах NaOH на поверхности Fe-электрода отмечается интенсивное выделение кислорода. Авторами [9] для этой области были получены тафельские константы  $\sim (0,040-0,050)$  В и порядок реакции по  $\text{OH}^-$ -ионам  $\sim 1,0$  (при  $E = \text{const}$ ). Согласно [10] р.в.к. на железе в щелочном электролите характеризуется константой Тафеля, равной  $(0,040-0,045)$  В, и порядком реакции  $\sim 1,0$ . Спектры импеданса Fe-электрода при  $E$  выделения кислорода состоят из трех перекрывающихся емкостных полуокружностей: ВЧ-полуокружность отвечает пассивной пленке (предполагается, что выделение кислорода протекает не на металле, а на покрывающем его оксиде), полуокружность при средних частотах – переносу заряда через межфазную границу оксидная пленка/электролит в поле двойного электрического слоя, НЧ-полу-

окружность – адсорбции интермедиата на поверхности электрода [9, 10, 14].

Из расчетных и литературных данных следует, что согласие кинетических параметров реакции выделения кислорода на Fe- и FeSi-электродах в щелочном электролите достигается лишь частично. Последнее, вероятно, связано с содержанием небольшого количества диоксида кремния и/или силикатов в составе пассивирующей пленки на поверхности FeSi. При этом наилучшее согласие с кинетикой р.в.к. на железе, согласно поляризационным и импедансным измерениям, наблюдается для силицида железа в 0,1М NaOH.

В соответствии с кинетическими параметрами р.в.к., полученными для FeSi в растворах (0,5-5,0) М NaOH, скорость всего процесса в данных условиях, по-видимому, определяется скоростью разряда ионов OH<sup>-</sup>. В растворе 0,1М NaOH наклон  $\lg i, E$ -кривой в тафелевских координатах равен 0,066 В, что трудно согласовать с предположением о замедленности стадии разряда. Различие механизма и кинетики р.в.к. на FeSi в 0,1 и (0,5-5,0) М NaOH, вероятно, обусловлено неодинаковым составом и/или разными барьерными свойствами формирующейся в данных растворах на его поверхности пассивирующей пленки: оксидный слой, образованный на FeSi в (0,5-5,0) М NaOH, создает значительный барьер переносу электронов, освобождающихся при разряде ионов OH<sup>-</sup>, что обуславливает невысокие значения  $i$  при этих  $E$ . Об этом также свидетельствуют данные работы [13], где сообщается, что  $\lg i, E$ -кривая силицида железа в 0,1 М NaOH имеет один анодный пик, а в (0,5-5,0) М NaOH два пика.

Вид спектров импеданса на рис. 2 указывает на стадийный характер р.в.к. Для моделирования спектров импеданса (рис. 2) может быть использована эквивалентная электрическая схема на рис. 4а (или тождественная ей схема). В этой схеме:  $R_s$  – сопротивление раствора,  $R_1$  – сопротивление переноса заряда, сопротивление  $R_2$  и емкость  $C_2$  отражают адсорбцию промежуточного соединения процесса выделения кислорода на поверхности электрода,  $C_1$  – емкость двойного электрического слоя. В схеме на рис. 4б вместо двойнослойной емкости используется элемент постоянной фазы  $CPE_1$ , который точнее описывает процесс заряжения двойного электрического слоя на неоднородной поверхности твердого электрода.

В этом соотношении при  $p = 1 - \gamma$  элемент постоянной фазы представляет неидеальную емкость;  $\gamma$  – величина, значительно меньше 1 (типично  $\gamma < 0,2$ ) [15].

Схема на рис. 4б также была использована авторами [9, 10, 14] для моделирования процессов

на границе оксид/электролит системы Fe-электрод|оксид|электролит в области потенциалов выделения кислорода. На спектрах импеданса FeSi-электрода в области высоких частот не было обнаружено дополнительной временной константы, которая характеризовала бы релаксацию процессов в оксидной пленке. Поэтому при описании р.в.к. на силициде железа из схемы, предложенной в работах [9, 10, 14] для железа, может быть исключена RC-цепочка, отвечающая оксидному слою (переход к схеме на рис. 4б).

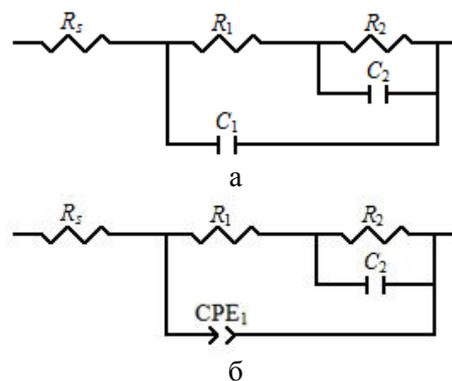


Рис. 4. Эквивалентные электрические схемы для реакции выделения кислорода

Fig. 4. Equivalent circuits for oxygen evolution reaction

Импеданс элемента постоянной фазы равен:

$$Z_{CPE} = Q^{-1}(j\omega)^{-p}.$$

Соответствие опытных данных теоретическим представлениям в изученной области потенциалов для FeSi-электрода подтверждается значениями  $\chi^2$ , которые для схемы на рис. 4б составляют  $(2-4) \cdot 10^{-4}$ .

Для области пассивного состояния FeSi-электрода в щелочном электролите была предложена эквивалентная схема, описывающая присутствие на его поверхности двухслойной пассивирующей пленки, состоящей преимущественно из малорастворимых продуктов анодного окисления металла [13]; отмечено, что на спектрах импеданса, состоящих из двух перекрывающихся емкостных ВЧ-полуокружностей и наклонной НЧ-прямой, последняя отвечает внутреннему слою пленки. Вероятно, уменьшение импеданса системы и постепенное вырождение наклонной прямой на графиках импеданса FeSi-электрода в растворах (0,5-5,0) М NaOH при повышении поляризации (рис.3) обусловлено наряду с выделением кислорода ослаблением пассивирующего действия пленки и ее частичным удалением с поверхности электрода; тем не менее, вклад пассивной пленки в полный импеданс системы при потенциалах выделения кислорода в этих растворах остается значительным.

Выделение кислорода на силицидах кобальта и никеля по сравнению с силицидом железа протекает с меньшим перенапряжением (рис. 1). Для CoSi-электрода р.в.к. имеет следующие кинетические параметры: константа Тафеля в (0,1 – 5,0) М NaOH принимает значения  $\sim (0,048 - 0,055)$  В, порядок реакции по ионам  $\text{OH}^-$  составляет  $(d\lg i/dpH)_{E=0,75\text{В}} \approx 1,9$ , а производная  $dE/dpH$  равна  $-0,099$  В (при  $i = 1 \cdot 10^{-4}$  А/см<sup>2</sup>). Тафелевский наклон  $\lg i, E$ -кривых NiSi-электрода при потенциалах выделения кислорода в (0,1 – 5,0) М NaOH равен (0,040 – 0,050) В, порядок реакции выделения кислорода по ионам  $\text{OH}^-$  составляет  $(d\lg i/dpH)_{E=0,70\text{В}} \approx 2,1$ , а зависимость потенциала электрода от pH раствора характеризуется производной  $dE/dpH = -0,095$  В (при  $i = 1 \cdot 10^{-4}$  А/см<sup>2</sup>).

Спектры импеданса силицида кобальта в области потенциалов выделения кислорода состоят из двух очерченных емкостных полуокружностей (рис. 5); спектры импеданса силицида никеля – из двух перекрывающихся полуокружностей (рис. 6).

При исследовании реакции выделения кислорода на Co-электроде в растворах КОН авторами [16] были получены тафелевские наклоны  $\sim (0,060-0,080)$  В и порядок реакции по  $\text{OH}^-$ -ионам 0,3-0,4 (при  $E = \text{const}$ ). Согласно [8] константа Тафеля для р.в.к. на кобальте в среде NaOH составляет (0,040-0,050) В, а порядок реакции равен  $\sim 1,0$ . Спектры импеданса, описывающие реакцию выделения кислорода на Co-электроде, по данным работы [6] состоят из одной емкостной полуокружности со смещенным центром. Авторы [8] сообщают, что р.в.к. на кобальте соответствуют две перекрывающиеся полуокружности, при этом диаметр ВЧ-полуокружности значительно меньше диаметра НЧ-полуокружности.

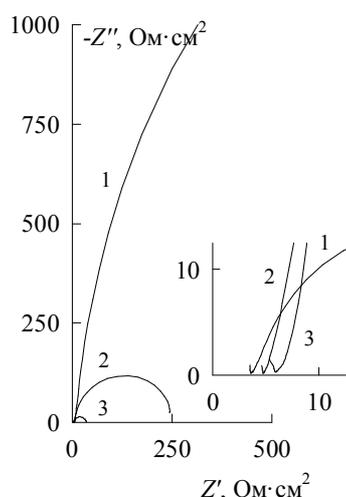


Рис. 5. Спектры импеданса CoSi в 1,0 М NaOH при  $E$ , В:  
1 – 0,70, 2 – 0,75, 3 – 0,80

Fig. 5. Impedance spectra for CoSi in 1.0 M NaOH at  $E$ , V:  
1 – 0,70, 2 – 0,75, 3 – 0,80

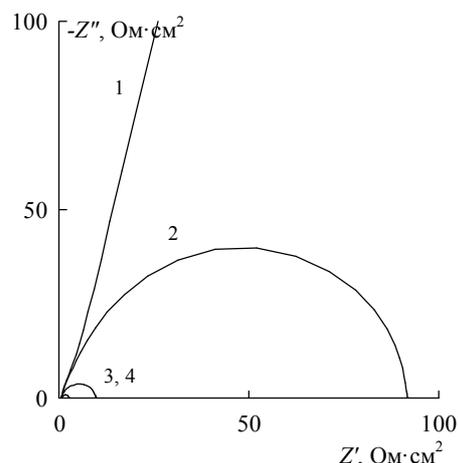


Рис. 6. Спектры импеданса NiSi в 1,0 М NaOH при  $E$ , В:  
1 – 0,65, 2 – 0,70, 3 – 0,75, 4 – 0,80

Fig. 6. Impedance spectra for NiSi in 1.0 M NaOH at  $E$ , V:  
1 – 0,65, 2 – 0,70, 3 – 0,75, 4 – 0,80

При изучении кинетики р.в.к. на Ni-электроде в растворах NaOH были получены тафелевские константы  $\sim (0,035-0,040)$  В [5, 7] и порядок реакции  $\sim (0,95-1,1)$  [7]. Авторы работы [17] сообщают, что константа Тафеля при потенциалах р.в.к. составляет  $\sim 0,040$  В, а  $dE/dpH = -0,103$  В. Расчет порядка реакции из данных [17] дает величину 1,6-1,9. Выделение кислорода на Ni-электроде согласно [7] описывается спектрами импеданса, представляющими две полуокружности с близкими постоянными времени.

Величины тафелевского наклона, порядка реакции по ионам  $\text{OH}^-$  и производной  $dE/dpH$ , полученные для Co- и Ni-электродов разными авторами, удовлетворительно согласуются с параметрами кинетики р.в.к., установленными для CoSi- и NiSi-электродов. Несоответствие отмечается лишь для величины  $d\lg i/dpH$ . Однако, учитывая увеличение истинной площади поверхности электродов вследствие селективного растворения кремния (тем более интенсивного, чем выше концентрация щелочного электролита), действительный порядок р.в.к. на силицидах кобальта и никеля будет меньше рассчитанной величины. Импедансные измерения на CoSi и NiSi также свидетельствуют об обогащении поверхностного слоя этих силицидов металлом и продуктами его окисления и об определяющей роли металлического компонента в кинетике р.в.к.

Авторами [7, 8] для моделирования р.в.к. на Co- и Ni-электродах в щелочном электролите предложена эквивалентная схема, представленная на рис.4б. Эта схема также может быть использована для моделирования р.в.к. на CoSi- и NiSi-электродах в щелочных средах. В схеме на рис. 4б элементы  $R_s, R_1, R_2, C_2$  и  $\text{CPE}_1$  для силицидов кобальта и никеля имеют тот же физический смысл,

что и для силицида железа. Значения параметра  $\chi^2$  для схемы на рис. 4б при описании спектров импеданса CoSi и NiSi составляют  $(4-10) \cdot 10^{-5}$ .

Значения параметров эквивалентной схемы (рис. 4б) для FeSi, CoSi и NiSi приведены в таблице. В связи с тем, что на спектрах импеданса силицида кобальта ВЧ-полуокружность проявляется в достаточно узком диапазоне частот, определение параметров эквивалентной схемы усложняется, поэтому расчет для CoSi проведен лишь по цепочке  $R_2C_2$ , учитывающей адсорбцию интермедиата на поверхности электрода.

Поляризационное сопротивление в реакции выделения кислорода на FeSi-электроде в растворе 0,1М NaOH, определенное как  $R = R_1 + R_2$ , линейно зависит от потенциала: наклон  $E, \lg(1/R)$ -кривой равен 0,064 В. Расчет порядка реакции и тафелевских констант для растворов (0,5-5,0) М NaOH из импедансных измерений (на основе диаметра ВЧ-полуокружности (рис. 3)) дает удовлетворительное согласие с данными, полученными из поляризационных измерений: константа Тафеля составляет (0,138-0,159) В, а  $(d\lg i/dpH)_{E=0,85В} \approx 1,3$ . Зависимость поляризационного сопротивления р.в.к. на CoSi- и NiSi-электродах от величины поляризации также линейна: наклон тафелевских зависимостей для силицидов кобальта и никеля в растворах (0,1-5,0) М NaOH составляет (0,050-0,055) В и (0,040-0,051) В соответственно. Величина наклона  $\lg(1/R), \lg C_{NaOH}$ -кривой для CoSi при  $E = 0,75$  В равна 2,0; для NiSi при  $E = 0,70$  В – 2,1.

Таблица

Значения параметров эквивалентной схемы на рис. 4б  
Table. The values of the equivalent circuit parameters in Fig. 4б

$E, В$	$R_1, Ом \cdot см^2$	$R_2, Ом \cdot см^2$	$C_2, Ф \cdot см^{-2}$	$Q_1 \cdot 10^3, Ф \cdot см^{-2} \cdot с^{(p-1)}$	$p_1$
FeSi/0,1М NaOH					
0,80	6860	51150	0,0005	0,0066	0,937
0,85	1690	2430	0,0008	0,0063	0,941
0,90	610	250	0,0012	0,0061	0,945
0,95	254	41,5	0,0009	0,0068	0,936
CoSi/1,0М NaOH					
0,70	–	3250	0,0102	–	–
0,75	–	245	0,0088	–	–
0,80	–	30,1	0,0074	–	–
NiSi/1,0М NaOH					
0,65	50,9	2208	0,0016	4,30	0,889
0,70	29,7	62,3	0,0021	3,49	0,907
0,75	0,11	9,2	0,0011	3,36	0,766
0,80	0,09	2,0	0,0010	2,47	0,779

Для силицида кобальта ВЧ-полуокружность, наблюдаемая при  $f \sim (10^4 - 10^5)$  Гц (рис. 5), описывает перенос заряда через межфазную гра-

ницу электрод/электролит в поле двойного электрического слоя. Значительное смещение временной константы, соответствующей ВЧ-полуокружности, с ростом поляризации электрода в область высоких частот связано с уменьшением сопротивления переноса заряда (сопротивление  $R_1$ ) и одновременным снижением двойнослойной емкости (оценка может быть произведена на основе параметра  $Q_1$  элемента постоянной фазы  $CPE_1$  [18]) в результате частичной блокировки поверхности электрода молекулами кислорода. Уменьшение параметра  $Q_1$  с ростом поляризации FeSi и CoSi (таблица) также обусловлено экранированием электродной поверхности.

## ВЫВОДЫ

Исследованы кинетические закономерности реакции выделения кислорода на моносилицидах железа, кобальта и никеля в растворах (0,1-5,0) М NaOH. Величины  $dE/d\lg i$ ,  $d\lg i/dpH$ ,  $dE/dpH$  для FeSi в (0,5-5,0) М NaOH составляют соответственно (0,140-0,162) В, 1,2 и -0,202 В; в 0,1М NaOH константа Тафеля равна 0,066 В. Выделение кислорода на CoSi в растворах NaOH различной концентрации характеризуется параметрами  $dE/d\lg i = (0,048-0,055)$  В,  $d\lg i/dpH = 1,9$ ,  $dE/dpH = -0,099$  В; на NiSi эти параметры равны соответственно (0,040-0,050) В, 2,1 и -0,095 В. На основе поляризационных и импедансных измерений установлено, что выделение кислорода на FeSi-, CoSi- и NiSi-электродах в щелочном электролите обнаруживает закономерности, характерные для Fe-, Co- и Ni-электродов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-31016 мол\_а).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высш. шк. 1984. 519 с.;  
Antropov L.I. Theoretical Electrochemistry. M.: Vyssh. shk. 1984. 519 p. (in Russian).
2. Iseki S., Ohashi K., Nagaura S. // Electrochim. Acta. 1972. V. 17. N 12. P. 2249-2265.
3. Monahov B., Pavlov D., Petrov D. // J. Power Sources. 2000. V. 85. N 1. P. 59-62.
4. Reier T., Oezaslan M., Strasser P. // ACS Catalysis. 2012. V. 2. N 8. P. 1765-1772.
5. Елина Л.М., Борисова Т.И., Залкинд Ц.И. // ЖФХ. 1954. Т. 28. № 5. С. 785-796;  
Elina L.M., Borisova T.I., Zalkind Ts.I. // Zhurn. Fizich. khimii. 1954. V. 28. N 5. P. 785-796 (in Russian).
6. Willems H., Kobussen A.G.C., De Wit J.H.W., Broers G.H.J. // J. Electroanal. Chem. 1984. V. 170. P. 227-242.
7. Lyons M.E.G., Brandon M.P. // Int. J. Electrochem. Sci. 2008. V. 3. P. 1386-1424.
8. Lyons M.E.G., Brandon M.P. // Int. J. Electrochem. Sci. 2008. V. 3. P. 1425-1462.
9. Lyons M.E.G., Brandon M.P. // Int. J. Electrochem. Sci. 2008. V. 3. P. 1463-1503.

10. Doyle R.L., Lyons M.E.G. // Phys.Chem.Chem.Phys. 2013. V.15. P. 5224-5237.
11. Пантелеева В.В., Игуменищева А.В., Шейн А.Б. // Вестн. Перм. ун-та. Химия. 2012. Вып. 3(7). С. 28-44; Pantelieeva V.V., Igumenishcheva A.V., Shein A.B. // Vestn. Perm. un-ta. Khimiya. 2012. N 3(7). P. 28-44 (in Russian).
12. Пантелеева В.В., Шейн А.Б. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 4. С. 59-64; Pantelieeva V.V., Shein A.B. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 4. P. 59-64 (in Russian).
13. Пантелеева В.В., Шейн А.Б. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 2. С. 75-81; Pantelieeva V.V., Shein A.B. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 2. P. 75-81 (in Russian).
14. Lyons M.E.G., Brandon M.P. // J. Electroanal. Chem. 2009. V. 631. P. 62-70.
15. Кичигин В.И., Шерстобитова И.Н., Шейн А.Б. Импеданс электрохимических и коррозионных систем. Пермь: Перм. гос. ун-т. 2009. 239 с.; Kichigin V.I., Sherstobitova I.N., Shein A.B. Impedance of electrochemical and corrosion systems. Perm: Perm. gos. un-t. 2009. 239 p. (in Russian).
16. Willems H., Kobussen A.G.C., Vinke I.C., De Wit J.H.W., Broers G.H.J. // J. Electroanal. Chem. 1985. V. 194. P. 287-303.
17. Волчкова Л.М., Красильщиков А.И. // ЖФХ. 1949. Т. 23. № 4. С. 441-444; Volchkova L.M., Krasil'shchikov A.I. // Zhurn. Fizich. Khimii. 1949. V. 23. N 4. P. 441-444 (in Russian).
18. Orazem M.E., Tribollet B. Electrochemical Impedance Spectroscopy. J. Wiley and Sons. Hoboken. N. J. 2008. 533 p.

Кафедра физической химии

УДК 544.653.23

**К.С. Чемезова, Н.М. Хлынова**

## **ОБРАЗОВАНИЕ АНОДНОЙ АРСЕНАТНОЙ ПЛЕНКИ НА СЕРЕБРЯНОМ ЭЛЕКТРОДЕ**

(Тюменский государственный нефтегазовый университет)  
e-mail: [khlinova@tsogu.ru](mailto:khlinova@tsogu.ru)

*На вольтамперограммах электрорастворения осадков, образующихся на серебряном электроде в растворах, содержащих арсенат-ионы, регистрируется один пик тока. Количество осадка, образовавшегося на поверхности электрода в анодном процессе, пропорционально концентрации арсенат-ионов в растворе и может быть использовано для их определения. Рекомендуются оптимальные условия электроосаждения и электрорастворения осадка.*

**Ключевые слова:** электроосаждение, электрорастворение, серебряный электрод, арсенатная пленка

Исследование системы серебряный электрод – анодная пленка фосфата серебра проводилось в работе [1]. Наличие микроконцентраций арсенат-ионов в растворе также приводит к образованию малорастворимого осадка на поверхности серебряного электрода.

В данной работе изучено образование и электрорастворение анодной арсенатной пленки на поверхности серебряного электрода методом инверсионной вольтамперометрии. На основании приведенных исследований рекомендованы условия электроосаждения и электрорастворения осадка, оптимальные для определения микроколичеств арсенат-ионов в растворе.

Исследования велись с помощью полярографа ПУ-1, совмещенного с компьютером, методом инверсионной вольтамперометрии на стационарном серебряном электроде. Использовалась трехэлектродная ячейка, во избежание попадания хлорид-ионов в раствор в качестве вспомогательного и электрода сравнения применялись насыщенные ртутьсульфатные электроды\*. Постоянство гидродинамических условий достигалось перемешиванием раствора с помощью магнитной мешалки ММЗМ.

\* Потенциал насыщенного ртутьсульфатного электрода относительно потенциала насыщенного каломельного электрода составляет 0,39 В