

## КИНЕТИКА КАТОДНОГО ПРОЦЕССА ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ДИСИЛИЦИДЕ КОБАЛЬТА, АНОДНО ОКИСЛЕННОМ В 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ПРИ ВЫСОКИХ ПОТЕНЦИАЛАХ

© 2018 В. И. Кичигин, А. Б. Шеин

Пермский государственный национальный исследовательский университет, ул. Букирева, 15,  
614990 Пермь, Россия  
e-mail: ashein@psu.ru

Поступила в редакцию 12.02.2018

**Аннотация.** Изучена кинетика катодной реакции выделения водорода в 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на CoSi<sub>2</sub>-электроде, анодно окисленном при потенциалах формирования оксида  $E_f$  в интервале от 2.0 до 4.0 В (с.в.э.), включающем области вторичной пассивации CoSi<sub>2</sub> и выделения кислорода. Установлено, что для электродов, окисленных при  $E_f > 2$  В, наблюдается тенденция к увеличению скорости катодной реакции с ростом  $E_f$ . Результаты объяснены на основе предположения, что реакция выделения водорода на окисленном CoSi<sub>2</sub>-электроде протекает на границе оксид/раствор с участием электронов, туннелирующих через тонкую оксидную пленку. Значительная роль в туннельном переносе электронов отводится точечным дефектам в оксидной пленке, возникающим при потенциалах выделения кислорода.

**Ключевые слова:** дисилицид кобальта, анодирование, катодная реакция выделения водорода, туннелирование электронов.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/514>

### ВВЕДЕНИЕ

Ранее нами изучено [1] влияние анодного окисления Co<sub>2</sub>Si- и CoSi<sub>2</sub>-электродов в 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при потенциалах формирования оксида  $E_f$  от 0.4 до 2.0 В (с.в.э.) на кинетику реакции выделения водорода (РВВ) в 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Указанный интервал потенциалов  $E_f$  охватывает области пассивного и транспассивного состояния силицидов кобальта. Установлено, что поведение анодного оксида на силицидах кобальта с низким и высоким содержанием Si в катодной области существенно различается: оксидные пленки на Co<sub>2</sub>Si, полученные при всех изученных  $E_f$ , могут быть катодно восстановлены, а оксидные пленки на CoSi<sub>2</sub> устойчивы в катодной области. В общем случае при анодном окислении силицидов переходных металлов образуются смешанные оксиды SiO<sub>x</sub>·MO<sub>y</sub> (М – металл); в оксидной пленке на CoSi<sub>2</sub>, вероятно, преобладает SiO<sub>2</sub>, который стабилен при катодной поляризации в кислой среде [2].

Образование анодных пленок на CoSi<sub>2</sub> существенно снижает скорость РВВ; степень этого снижения в первую очередь зависит от  $E_f$ . Различия в составе, свойствах, электронной структуре анод-

ных оксидных слоев на Co<sub>2</sub>Si и CoSi<sub>2</sub> проявляются в кинетике РВВ на анодно окисленных силицидах, то есть изучение РВВ на анодированных электродах может быть одним из инструментов исследования анодного оксида на силицидах переходных металлов.

Показано [3], что при  $E > 2$  В происходит вторичная пассивация силицидов кобальта, а при  $E > 2.2$  В возможно выделение кислорода на окисленном силициде. В данной работе продолжены исследования РВВ на CoSi<sub>2</sub>-электродах, на которых предварительно сформированы оксидные слои при  $E_f = 2-4$  В в растворе серной кислоты. Для исследования взят силицид с высоким содержанием кремния (CoSi<sub>2</sub>), поскольку именно на нем анодные оксидные пленки устойчивы в катодной области.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследуемые электроды изготовлены из силицида кобальта CoSi<sub>2</sub>, полученного методом Чохральского из кремния КПЗ-1 (99.99 мас.% Si) и электролитического кобальта К-0 (99.98 мас.% Co). Рабочая площадь поверхности электродов состав-

ляла  $\sim 0.5$  см<sup>2</sup>. Поверхность электродов обрабатывали на тонкой шлифовальной бумаге, очищали этиловым спиртом, промывали рабочим раствором.

В качестве рабочего раствора использовали 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Раствор готовили из H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> марки «х.ч.» и деионизованной воды (Milli-Q, удельное сопротивление 18.2 МОм·см, содержание органического углерода 3–4 мкг/л). Температура раствора в электрохимической ячейке составляла 22 °С.

Формирование оксида проводилось в интервале  $E_f$  от 2.0 до 4.0 В в течение 1 ч в 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в условиях естественной аэрации раствора. Потенциостатическая поляризационная кривая, показывающая характер изменения плотности тока при различных  $E_f$  приведена на рис. 1. Измерения в катодной области проводили в деаэрированном растворе. Растворы деаэрировали водородом (чистота 99.999 % в расчете на сухой газ). Потенциал электрода изменяли от более высоких к более низким значениям. Выдержка при каждом потенциале составляла 10 мин (за исключением первой точки – при  $E = -0.16$  В выдержка 50 мин).

Измерения импеданса проводились в диапазоне частот  $f$  от 100 кГц до 0.01 Гц в потенциостатическом режиме поляризации с помощью установки Solartron 1255/1287 (Solartron Analytical). Амплитуда переменного сигнала 10 мВ.

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

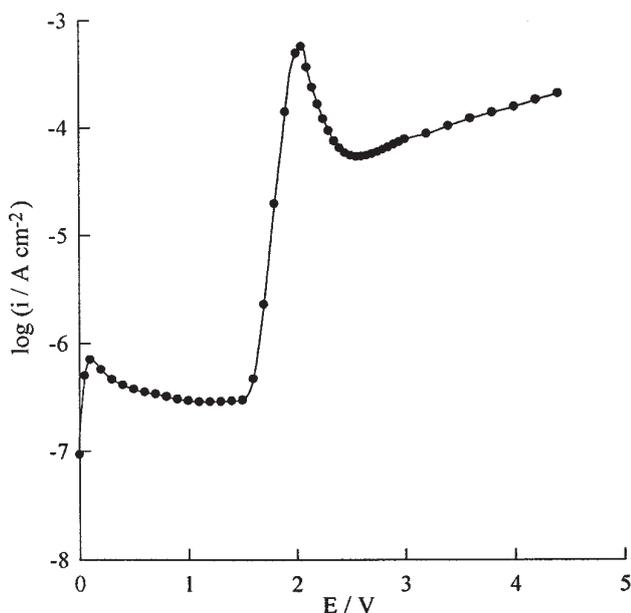


Рис. 1. Анодная поляризационная кривая CoSi<sub>2</sub>-электрода в 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

[Fig. 1. Anodic polarization curve for a CoSi<sub>2</sub> electrode in 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]

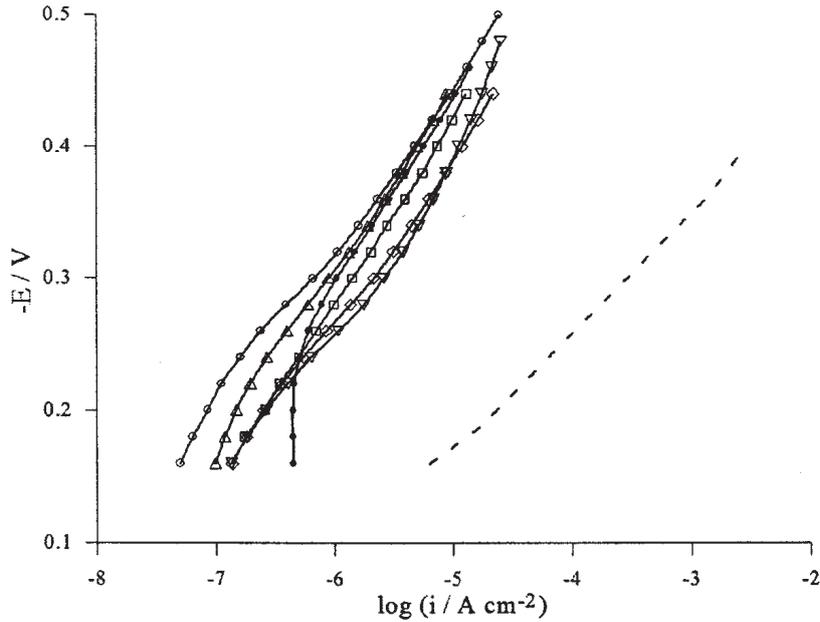
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены катодные поляризационные кривые CoSi<sub>2</sub>-электрода, подвергнутого анодному окислению при  $E_f$  от 2.0 до 4.0 В. Кривая для  $E_f = 2.0$  В взята из [1]. Для электрода, который анодно не окислялся, выполняется тафельская зависимость с наклоном 0.093 В. При всех  $E_f$  катодные поляризационные кривые являются однотипными: при малых поляризациях они имеют повышенный наклон, затем наклон снижается до 0.09–0.10 В, а при достаточно низких потенциалах электрода наклон снова повышается. При  $i > 1$  мкА/см<sup>2</sup> поляризационные кривые для  $E_f = 2.2$  и 2.5 В близки к поляризационной кривой для  $E_f = 2.0$  В.

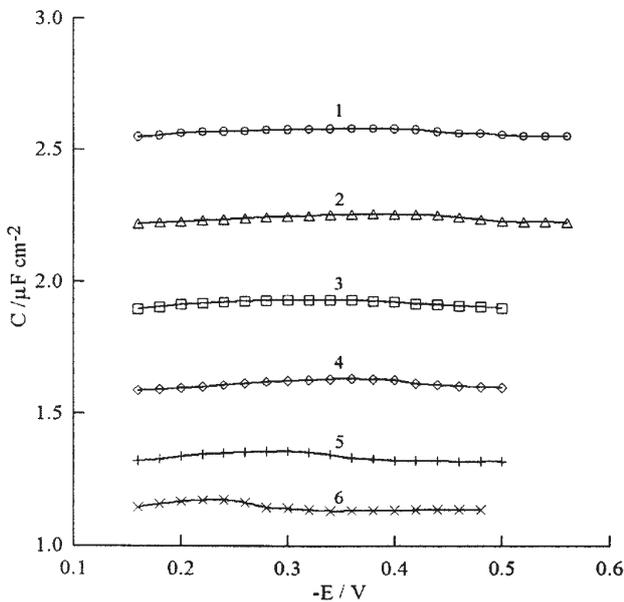
Анализ кривых дифференциальной емкости при  $f = 10$  кГц (рис. 3) показывает, что в катодной области значения емкости анодно окисленного CoSi<sub>2</sub>-электрода почти не зависят от потенциала электрода. С учетом емкостных данных можно считать, что каждая поляризационная кривая на рис. 2 отвечает примерно постоянной толщине оксидной пленки. Таким образом, требование поддержания постоянной толщины пленки во время измерений кинетики электродного процесса [4] выполняется. При невыполнении этого условия при поляризационных измерениях проявлялись бы дополнительные эффекты изменения перенапряжения во времени и наклона вольтамперной кривой.

Катодные поляризационные кривые для электродов, на которых оксид сформирован при  $E_f > 2.0$  В (рис. 2), имеют как определенное сходство, так и отличительные особенности по сравнению с поляризационными кривыми для  $E_f \leq 2.0$  В [1]. Сходство состоит в том, что в обоих случаях оксидные пленки устойчивы в катодной области; в обоих интервалах потенциала формирования оксида анодное окисление дисилицида кобальта приводит к значительному (до 2.5 порядков величины) снижению скорости РВВ по сравнению с неанодированным электродом. Отличия: в области  $2 < E_f < 4$  В наблюдается тенденция к увеличению скорости катодной реакции при повышении  $E_f$ ; при высоких  $E_f$  кинетика катодной реакции в меньшей степени зависит от величины потенциала формирования оксида. Если при повышении  $E_f$  от 0.5 до 2 В скорость катодного процесса при  $E = -0.3$  В уменьшилась в 110 раз [1], то при повышении  $E_f$  от 2.5 до 4 В скорость катодного процесса при  $E = -0.3$  В изменилась только в 3 раза.

Авторы работы [5] также наблюдали изменение характера катодной поляризации на Ti-электроде с



**Рис. 2.** Катодные поляризационные кривые на  $\text{CoSi}_2$ -электроде в  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  при различных потенциалах формирования оксида  $E_f$ , В: ● – 2.0; ○ – 2.2; △ – 2.5; □ – 3.0; ◇ – 3.5; ▽ – 4.0. Штриховая линия – без анодирования  
**[Fig. 2.** Cathodic polarization curves for a  $\text{CoSi}_2$  electrode in  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  at different potentials of oxide formation,  $E_f$ , V: ● – 2.0; ○ – 2.2; △ – 2.5; □ – 3.0; ◇ – 3.5; ▽ – 4.0. Dashed line – no anodizing]



**Рис. 3.** Кривые дифференциальной емкости, измеренной при частоте 10 кГц, при катодной поляризации анодированных  $\text{CoSi}_2$ -электродов в  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ . Потенциалы формирования оксида, В: 1 – 2.5; 2 – 2.8; 3 – 3.0; 4 – 3.2; 5 – 3.8; 6 – 4.0  
**[Fig. 3.** Differential capacitance curves for anodized  $\text{CoSi}_2$  electrodes in  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  in the cathodic region at frequency of 10 kHz. Potentials of oxide formation, V: 1 – 2.5; 2 – 2.8; 3 – 3.0; 4 – 3.2; 5 – 3.8; 6 – 4.0]

анодной оксидной пленкой, сформированной при достижении потенциала выделения кислорода  $E_{\text{O}_2}$ . Так, при  $E_f < E_{\text{O}_2}$  логарифм плотности тока обмена  $i_0$  РВВ линейно уменьшался с ростом толщины  $d$  оксидной пленки, а при  $E_f > E_{\text{O}_2}$  плотность тока обмена проходила через максимум. В некотором интервале  $E_f$  отмечался рост  $i_0$  при увеличении  $d$ , что объяснялось образованием микротрещин в оксидной пленке в начале области выделения  $\text{O}_2$ . В случае очень тонких оксидных слоев на  $\text{CoSi}_2$ -электроде вероятной причиной увеличения  $i$  при повышении  $E_f$  (рис. 2) является увеличение концентрации точечных дефектов в оксидной пленке.

Как и в [1], можно предположить, что анодный оксид на  $\text{CoSi}_2$ , полученный при  $E_f > 2 \text{ В}$ , представляет собой высокий энергетический барьер, а потому катодный процесс на окисленном силициде протекает на границе раздела оксид/раствор с участием туннелирующих через оксидную пленку (толщина  $\leq 2 \text{ нм}$ ) электронов. В работе [6] сделан вывод, что на электроде, покрытом пленкой  $\text{SiO}_2$  (система  $\text{n}^+\text{-Si/SiO}_2/\text{раствор}$ ; термически сформированный оксид, толщина 6 нм), катодный процесс в растворах с pH 3–9 происходит без участия прямого туннелирования электронов. Отличие от предполагаемого нами механизма можно связать

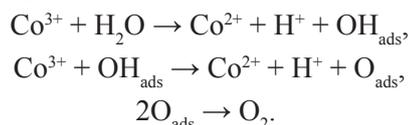
с иной структурой и толщиной оксидной пленки, используемой в [6].

Сравнительно слабая зависимость скорости катодной реакции от  $E_f$  (рис. 2), по-видимому, указывает на несколько факторов, действующих в противоположных направлениях. Как установлено в [3], дифференциальная емкость  $\text{CoSi}_2$ -электрода в 0.5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  почти линейно уменьшается с ростом потенциала электрода от 2 до 4 В, то есть толщина  $d$  оксида монотонно увеличивается в этом интервале потенциалов. Увеличение толщины оксида при повышении  $E_f$  является фактором, замедляющим электрохимическую реакцию; при переносе электронов по механизму прямого туннелирования можно ожидать экспоненциальное снижение плотности тока при увеличении  $d$  [7, 8]. Фактором, облегчающим протекание реакции, может быть увеличение концентрации дефектов в оксидной пленке при повышении  $E_f$ . Облегчение протекания реакции на окисленном электроде при образовании дефектов в структуре оксида связано с действием точечных дефектов как промежуточных состояний для туннелирования электронов [7]. При этом туннелирование происходит в несколько стадий, причем в каждой стадии длина туннельного переноса меньше  $d$ , что и приводит к увеличению плотности тока [9].

В работе [1] также предполагалось образование точечных дефектов в оксидной пленке, в интервале  $E_f$  от 1.5 до 1.8 В, для объяснения задержки в изменении плотности катодного тока. В области  $E_f > 2$  В действие фактора образования дефектов в оксиде, вероятно, несколько превосходит действие фактора увеличения  $d$ , поскольку результирующим изменением, при повышении  $E_f$  является небольшое увеличение скорости РВВ (рис. 2). Дефекты в оксидной пленке в данном случае создаются при потенциалах, при которых происходит выделение кислорода. Значительная роль в кинетике реакции выделения кислорода (РВК) на окисленных электродах отводится кислородным вакансиям [9, 10]. Влияние кислородных вакансий на кинетику РВК предполагалось также для силицидов, покрытых оксидным слоем [3].

В случае силицида кобальта можно также предположить участие ионов  $\text{Co}^{3+}$  в процессе выделения кислорода. Соединения кобальта в степени окисления +3 устойчивы в щелочных средах, и оксиды кобальта относятся к эффективным катализаторам РВК в этих средах. Отмечено, что за активность в РВК шпинели  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ответственны именно  $\text{Co(III)}$ -места на поверхности электрода [11–13]. В кислой среде кобальт не образует оксидов, устойчивых в

условиях РВК [13]. Однако можно допустить, что при высоких анодных потенциалах на границе раздела  $\text{CoSi}_2$ /оксид или в объеме оксидного слоя из атомов  $\text{Co}$  смешанного оксида  $\text{SiO}_x \cdot \text{MO}_y$  могут генерироваться ионы  $\text{Co}^{3+}$ . Затем ионы кобальта под действием электрического поля в оксидной пленке перемещаются к границе оксид/раствор, где могут вступать в реакции, приводящие к образованию кислорода:



При переключении из анодной области в катодную область межзельные ионы  $\text{Co}^{3+}$  наряду с кислородными вакансиями могли бы участвовать в катодной реакции в качестве промежуточных состояний, через которые туннелируют электроны. Ионы  $\text{Co}^{3+}$  имеют сравнительно небольшой радиус (0.064 нм), что облегчает их миграцию в пленке  $\text{SiO}_2$ , и описанный механизм участия ионов  $\text{Co}^{3+}$  в электродных процессах вполне вероятен. Однако результаты работы [14] показывают, что миграция ионов тяжелых металлов (меди, серебра) в диоксиде кремния, полученном термическим окислением кремния, при наложении электрического поля до 1 МВ/см требует высокой энергии активации (1.2–1.8 эВ). Экстраполяция данных [14] до комнатной температуры дает весьма низкие значения коэффициентов диффузии (меньше  $10^{-22}$  см<sup>2</sup>/с). Хотя перенос данных с термического  $\text{SiO}_2$  на анодный оксид на  $\text{CoSi}_2$ -электроде не является вполне корректным, результаты, полученные в [14], ставят под сомнение участие  $\text{Co}^{3+}$  в кинетике РВК на  $\text{CoSi}_2$  в 0.5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при высоких потенциалах.

Как отмечалось выше, катодные поляризационные кривые для  $\text{CoSi}_2$ -электрода с анодным оксидом состоят из трех участков. При плотностях тока порядка нескольких мкА/см<sup>2</sup>  $E_{\text{lg}i}$ -кривые имеют наклон, практически совпадающий с наклоном для электрода, который анодно не окислялся, а при более низких и более высоких плотностях тока наклон увеличивается (рис. 2). Теория [7] предсказывает, что в случае прямого туннелирования электронов через оксидную пленку поляризационные кривые аналогичны таковым, полученным для металлических электродов, плотности тока меньше плотностей тока для электрода без оксидной пленки, а наклон поляризационной кривой слабо изменяется с  $d$ . Для механизма туннелирования через промежуточные состояния поляризационные кривые в общем случае могут быть более сложными,

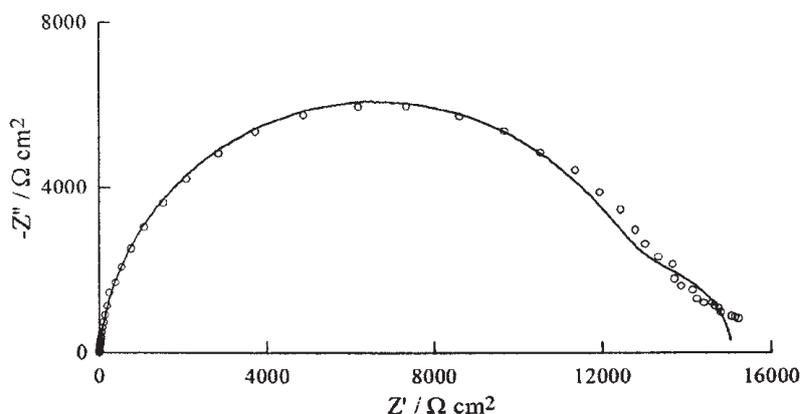
чем для прямого туннелирования, но могут иметь и обычный вид тафелевских зависимостей с наклоном, слабо зависящим от  $d$  [7]. Отклонения при малых поляризациях (рис. 2), возможно, связаны с влиянием ионизованных состояний кобальта в оксидной пленке. Отклонения при низких потенциалах, подобные наблюдаемым нами, отмечались при изучении кинетики процессов на электродах, покрытых оксидными пленками, и объяснялись омической поляризацией в оксиде и электролите [15, 16]. Однако в данном случае плотности тока при низких  $E$  равны 10–30 мкА/см<sup>2</sup> (рис. 2), а омическое сопротивление при высоких частотах, определяемое при импедансных измерениях, имеет порядок величины 1 Ом·см<sup>2</sup>, то есть указанный фактор не объясняет величину отклонений. Возможно, отклонения при низких потенциалах электрода связаны с образованием некоторого количества атомарного водорода в объеме оксидной пленки [6]. Это может привести к образованию комплексов «водород – кислородная вакансия» различной конфигурации и смещению энергетических уровней дефектов в запрещенной зоне оксида [17, 18], что повлияет на туннельный перенос электронов через промежуточные состояния.

Типичный спектр импеданса CoSi<sub>2</sub>-электрода, окисленного при  $E_f > 2$  В, в области потенциалов выделения водорода показан на рис. 4. При достаточно низких потенциалах электрода графики Найквиста при всех изученных  $E_f$  имеют как высокочастотную полуокружность большого диаметра, так и низкочастотную дугу меньшего размера. Последняя перекрывается с высокочастотной полуокружностью, то есть графики импеданса имеют качествен-

но такой же вид, как для электродов, окисленных при  $E_f \leq 2$  В [1]. Экспериментальные спектры импеданса удовлетворительно описываются с помощью эквивалентной электрической схемы (рис. 5), обычно используемой для моделирования РВВ на металлических электродах [19, 20]. В эквивалентной схеме: СРЕ – элемент постоянной фазы, моделирующий двойной электрический слой на неоднородной поверхности твердого электрода [21]. Хорошее согласие с электрической моделью наблюдается при высоких и средних частотах, несколько хуже согласие – при низких частотах (рис. 4).

Обработка импедансных данных с использованием комплексного нелинейного метода наименьших квадратов показала, что зависимость величин параметров фарадеевского импеданса в эквивалентной схеме ( $R_1$ ,  $R_2$ ,  $C_2$ ) от потенциала электрода в катодной области (для различных  $E_f$ ) качественно одинакова: сопротивления  $R_1$  и  $R_2$  уменьшаются при понижении потенциала электрода, причем  $d \lg R_1/dE > d \lg R_2/dE$ , а емкость  $C_2$  практически не зависит от  $E$ . Пример зависимостей  $\lg X$  ( $X = R_1, R_2, C_2$ ) от  $E$  приведен на рис. 6; здесь  $d \lg R_1/dE = 3.6 \text{ В}^{-1}$ ,  $d \lg R_2/dE = 2.0 \text{ В}^{-1}$ , а  $d \lg C_2/dE \approx 0$ .

Характер зависимостей  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $C_2$  от  $E$  согласуется с механизмом разряд-рекомбинация, в котором скорость-определяющей стадией является разряд ионов водорода (протекающий с участием туннелирующих через оксидную пленку электронов). Такой же механизм РВВ предполагался для силицида кобальта с оксидными слоями, сформированными при  $E_f \leq 2$  В [1]. Для этого механизма, при реализации ленгмюровской изотермы адсорбции водорода, показано [22]:



**Рис. 4.** Экспериментальный (точки) и расчетный (линия) графики Найквиста CoSi<sub>2</sub>-электрода при  $E = -0.44$  В.

Оксидная пленка сформирована при  $E_f = 3.0$  В

**[Fig. 4.** Experimental (circles) and fitted (solid line) Nyquist plots for a CoSi<sub>2</sub> electrode at  $E = -0.44$  V. The oxide film was obtained at  $E_f = 3.0$  V]

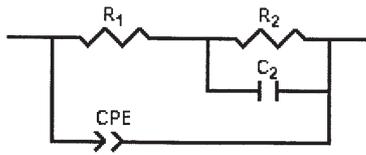


Рис. 5. Эквивалентная электрическая схема  
[Fig. 5. Equivalent electrical circuit]

$$R_1 = \frac{RT}{\alpha_1 F^2} \frac{1}{k_1}, \quad (1)$$

$$R_2 = \frac{RT}{\alpha_1 F^2} \frac{1}{\sqrt{8k_1 k_2}}, \quad (2)$$

$$C_2 = \frac{\alpha_1 q_1 F}{RT}, \quad (3)$$

где  $k_1$  и  $k_2$  – константы скорости стадий разряда и рекомбинации соответственно,  $\alpha_1$  – коэффициент переноса стадии разряда,  $q_1$  – заряд, необходимый для образования монослоя адсорбированного водорода. В данном случае адсорбированный водород образуется при разряде адсорбированного на поверхности оксида (основа – диоксид кремния) протона [1]:  $\equiv\text{SiOH}_2^+ + e \rightarrow \equiv\text{SiOH}(\text{H})$ .

Теоретические значения наклонов, следующие из (1)–(3), составляют:  $d \lg R_1 / dE = \alpha_1 F / (2.3RT)$ ,  $d \lg R_2 / dE = \alpha_1 F / (2 \cdot 2.3RT)$  и  $d \lg C_2 / dE = 0$ , то есть наклон  $\lg R_2, E$ -зависимости должен быть в 2 раза меньше наклона  $d \lg R_1 / dE$ , что удовлетворительно согласуется с экспериментальными результатами (рис. 6).

Значения констант скорости, найденные с учетом соотношений (1) и (2) по величинам отрезков, отсекаемых на оси ординат при равновесном потенциале водородного электрода зависимостями  $\lg R_1$  и  $\lg R_2$  от  $E$ , для  $E_f = 3.0$  В (рис. 6), составили:  $k_1 = 2.8 \cdot 10^{-12}$  и  $k_2 = 3.7 \cdot 10^{-10}$  моль/(см<sup>2</sup> · с).

Отметим, что определенной зависимости  $C_2$  от потенциала формирования оксида не наблюдается. Среднее значение  $C_2$  по всем опытам (при различных  $E_f$ ) составило 530 мкФ/см<sup>2</sup>; отсюда в соответствии с выражением (3) получаем значение  $q_1 = 62.5$  мкКл/см<sup>2</sup> (при значении коэффициента переноса  $\alpha_1 = 0.22$ , рассчитанном из наклонов  $d \lg R_1 / dE$ ). Это довольно близко к значениям  $q_1 = 72.5$ – $74.6$  мкКл/см<sup>2</sup>, которые следуют из плотности поверхностных мест 7.52–7.73 мкмоль/м<sup>2</sup> для аморфного SiO<sub>2</sub>, совпадающей с полным содержанием гидроксида [23]. В то же время  $C_2 = 530$  мкФ/см<sup>2</sup> и  $q_1 = 62.5$  мкКл/см<sup>2</sup>, что заметно меньше соответствующих величин ( $C_2 \approx 2500$  мкФ/см<sup>2</sup> и  $q_1 =$

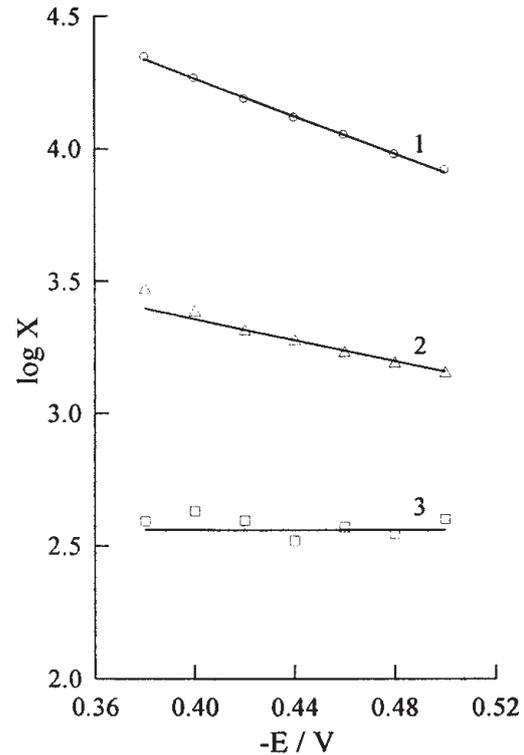


Рис. 6. Зависимости  $\lg X$  от  $E$  для CoSi<sub>2</sub>-электрода, окисленного при  $E_f = 3.0$  В. 1 –  $R_1$ , 2 –  $R_2$ , 3 –  $C_2$ . Сопротивления – в Ом·см<sup>2</sup>, емкость – в мкФ/см<sup>2</sup>  
[Fig. 6. Dependences of  $\lg X$  on  $E$  for a CoSi<sub>2</sub> electrode oxidized at  $E_f = 3.0$  V. 1 –  $R_1$ , 2 –  $R_2$ , 3 –  $C_2$ . Resistances are in  $\Omega$  cm<sup>2</sup>, capacitance in  $\mu\text{F}$  cm<sup>-2</sup>]

160 мкКл/см<sup>2</sup>), полученных в области  $E_f \leq 2$  В [1]. Возможная причина – различия в строении поверхности оксида, полученного при  $E_f \leq 2$  В и при  $E_f > 2$  В, в частности различия в концентрации поверхностных дефектов.

### ВЫВОДЫ

1. Оксидные пленки на CoSi<sub>2</sub>, полученные анодным окислением силицида в 0.5 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при потенциалах формирования оксида  $E_f$  от 2 до 4 В (ст.в.э.), устойчивы в катодной области и снижают скорость катодного процесса на 2–2.5 порядка величины.

2. Основные отличия оксидных пленок, полученных при  $E_f > 2$  В, от оксидных пленок, полученных при  $E_f \leq 2$  В, заключаются в том, что в области  $2 < E_f < 4$  В наблюдается тенденция к увеличению скорости катодной реакции при повышении  $E_f$  и при высоких  $E_f$  кинетика катодной реакции в меньшей степени зависит от величины потенциала формирования оксида.

3. Вероятным механизмом выделения водорода на анодированном CoSi<sub>2</sub>-электроде в растворе

$H_2SO_4$  является разряд протонов на границе оксидная пленка/раствор при участии туннелирующих через оксидный слой электронов с последующей быстрой рекомбинацией атомов водорода.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кичигин В. И., Шеин А. Б. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2017, т. 19, № 3, с. 359–367.
2. Shamsul Huq A. K. M., Rosenberg A. J. // *J. Electrochem. Soc.*, 1964, vol. 111, № 3, pp. 270–278. DOI: 10.1149/1.2426107
3. Кичигин В. И., Шеин А. Б. // *Вестник Пермского ун-та. Химия*, 2014, вып. 3(15), с. 4–13.
4. Heusler K. E., Yun K. S. // *Electrochim. Acta*, 1977, vol. 22, № 9, pp. 977–986. DOI: 10.1016/0013-4686(77)85009-3
5. Khalil M. W., Abdel Rahim M. A. // *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 1991, vol. 22, № 10, pp. 390–395. DOI: 10.1002/mawe.19910221007
6. Lee J.-Y., Lee J. G., Lee S.-H., Seo M., Piao L., Bae J. H., Lim S. Y., Park Y. J., Chung T. D. // *Nature Communications*, 2013, vol. 4, p. 2766. DOI: 10.1038/ncomms3766
7. Schmickler W., Schultze J. W. *Modern Aspects of Electrochemistry. No. 17*. New York, London: Plenum Press, 1986, pp. 357–410.
8. Schultze J. W., Vetter K. J. // *Electrochim. Acta*, 1973, vol. 18, № 11, pp. 889–896. DOI: 10.1016/0013-4686(73)85043-1
9. Рох Б., Макдональд Д. Д. // *Электрохимия*, 2007, т. 43, № 2, с. 131–142. DOI: 10.1134/S1023193507020012
10. Rossmeisl J., Qu Z.-W., Zhu H., Kroes G.-J., Nørskov J. K. // *J. Electroanal. Chem.*, 2007, vol. 607, № 1-2, pp. 83–89. DOI: 10.1016/j.jelechem.2006.11.008
11. Surendranath Y., Kanan M.W., Nocera D.G. // *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, vol. 132, № 46, p. 16501–16509. DOI: 10.1021/ja106102b
12. Wang H.-Y., Hung S.-F., Chen H.-Y., Chan T.-S., Chen H.M., Liu B. // *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, vol. 138, № 1, pp. 36–39. DOI: 10.1021/jacs.5b10525
13. Sulay Saha, Koshal Kishor, Sri Sivakumar, Raj Ganesh S. Pala // *J. Indian Inst. Sci.*, 2016, vol. 96, № 4, pp. 325–349.
14. McBrayer J. D., Swanson R. M., Sigmon T. W. // *J. Electrochem. Soc.*, 1986, vol. 133, № 6, pp. 1242–1246. DOI: 10.1149/1.2108827
15. Heusler K. E., Schulze M. // *Electrochim. Acta*, 1975, vol. 20, № 3, pp. 237–244. DOI: 10.1016/0013-4686(75)85031-6
16. Børresen B., Hagen G., Tunold R. // *Electrochim. Acta*, 2002, vol. 47, № 11, pp. 1819–1827. DOI: 10.1016/S0013-4686(02)00005-1
17. Vuillaume D., Bravaix A. // *J. Appl. Phys.*, 1993, vol. 73, № 5, pp. 2559–2563. DOI: 10.1063/1.353065
18. Blöchl P. E. // *Phys. Rev. B*, 2000, vol. 62, № 10, pp. 6158–6179. DOI: 10.1103/PhysRevB.62.6158
19. Lasia A., Rami A. // *J. Electroanal. Chem.*, 1990, vol. 294, № 1-2, pp. 123–141.
20. Elezović N. R., Jović V. D., Krstajić N. V. // *Electrochim. Acta*, 2005, vol. 50, № 28, pp. 5594–5601. DOI: 10.1016/j.electacta.2005.03.037
21. Cordoba-Torres P., Mesquita T. J., Nogueira R. P. // *J. Phys. Chem. C*, 2015, vol. 119, № 8, pp. 4136–4147. DOI: 10.1021/jp512063f
22. Kichigin V. I., Shein A. B. *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 138, pp. 325–333. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.06.114
23. Pivovarov S. In: *Encyclopedia of Surface and Colloid Science. Vol. 6*. Taylor & Francis, 2006, pp. 4394–4404.

## THE KINETICS OF CATHODIC PROCESS OF HYDROGEN EVOLUTION ON COBALT DISILICIDE ANODICALLY OXIDIZED IN 0.5 M $H_2SO_4$ AT HIGH POTENTIALS

© 2018 V. I. Kichigin, A. B. Shein

Perm State University, 15 Bukirev str., 614990 Perm, Russia  
e-mail: ashein@psu.ru; kichigin@psu.ru

Received 12.02.2018

**Abstract.** The effect of the anodic oxidation of  $CoSi_2$  electrode in 0.5 M  $H_2SO_4$  at the potentials of oxide formation  $E_f$  from 2.0 up to 4.0 V (vs. standard hydrogen electrode) on the kinetics of hydrogen evolution reaction (HER) in 0.5 M  $H_2SO_4$  at 22°C was studied. The secondary passivation of cobalt silicide occurs at  $E > 2$  V, and the oxygen evolution reaction (OER) on the oxidized electrode surface is possible at  $E > 2.2$  V.

Oxide films were formed by potentiostatic polarization for one hour. The cathodic reaction at oxidized silicide was studied in deaerated sulphuric acid solution using polarization and impedance (100 kHz – 0.01 Hz) measurements.

At low polarizations, the cathodic polarization curves have rather high slope, then the slope decreases down to 0.09–0.10 V/decade (nearly the same slope was obtained for the non-oxidized electrode), and at sufficiently high polarizations the slope increases again. The current densities for anodically oxidized CoSi<sub>2</sub> are about 2 orders of magnitude lower than ones for the non-oxidized electrode. As the capacitance measurements evidenced, each cathodic polarization curve corresponds to approximately constant thickness of oxide film, i.e. the oxide on cobalt disilicide (compositionally close to SiO<sub>2</sub>) is stable in the cathodic region. The following peculiarities of the cathodic polarization curves for the electrodes oxidized at  $E_f > 2$  V were revealed: (i) the tendency towards increasing the rate of cathodic reaction with  $E_f$ ; (ii) fairly weak dependence of the kinetics of cathodic reaction on  $E_f$  value.

The experimental results were explained on the assumption that the cathodic process on oxidized silicide occurs at the oxide/solution interface with the participation of electrons tunneling through the oxide film. Fairly weak dependence of the rate of cathodic reaction on  $E_f$  suggests that there are several factors acting in opposite directions. Increase in oxide film thickness with  $E_f$  is a factor that slows down the electrochemical reaction. Increase in defect concentration in oxide film with  $E_f$  could be a factor that facilitates the reaction. The occurrence of appreciable amount of point defects in oxide appears to be associated with OER proceeding at high potentials on CoSi<sub>2</sub> electrode. According to the present views, the oxygen vacancies play an important role in the OER kinetics, and these defects can serve as intermediate states in tunnel transfer of electrons through the oxide film in the cathodic process.

Based on impedance measurements on an anodized CoSi<sub>2</sub> electrode in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, it was concluded that the cathodic hydrogen evolution at sufficiently low electrode potentials occurs via the discharge-recombination mechanism with the limiting discharge step (electron transfer to protonated silanol groups  $\equiv\text{Si}-\text{OH}_2^+$  on the surface of the oxide film). The values of the rate constants of the HER steps were estimated.

**Keywords:** cobalt disilicide, anodizing, cathodic hydrogen evolution reaction, electron tunneling.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/514>

#### REFERENCES

- Kichigin V. I., Shein A. B. *Condensed Matter and Interfaces*, 2017, vol. 19, no. 3, pp. 359–367. Available at: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_19\\_3\\_2017\\_006.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_19_3_2017_006.pdf) (in Russ.)
- Shamsul Huq A. K. M., Rosenberg A. J. *J. Electrochem. Soc.*, 1964, vol. 111, no. 3, pp. 270–278. DOI: 10.1149/1.2426107
- Kichigin V. I., Shein A. B. *Bulletin of Perm University: Chemistry*, 2014, iss. 3(15), pp. 4–13. Available at: [http://www.psu.ru/files/docs/ob-universitete/smi/nauchnyjzhurnal/khimiya/Him\\_2014\\_3.pdf](http://www.psu.ru/files/docs/ob-universitete/smi/nauchnyjzhurnal/khimiya/Him_2014_3.pdf) (in Russ.)
- Heusler K. E., Yun K. S. *Electrochim. Acta*, 1977, vol. 22, no. 9, pp. 977–986. DOI: 10.1016/0013-4686(77)85009-3
- Khalil M. W., Abdel Rahim M. A. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 1991, vol. 22, no. 10, pp. 390–395. DOI: 10.1002/mawe.19910221007
- Lee J.-Y., Lee J.G., Lee S.-H., Seo M., Piao L., Bae J. H., Lim S. Y., Park Y. J., Chung T. D. *Nature Communications*, 2013, vol. 4, p. 2766. DOI: 10.1038/ncomms3766
- Schmickler W., Schultze J. W. In: *Modern Aspects of Electrochemistry. No. 17*. New York, London: Plenum Press, 1986, pp. 357–410.
- Schultze J. W., Vetter K. J. *Electrochim. Acta*, 1973, vol. 18, no. 11, pp. 889–896. DOI: 10.1016/0013-4686(73)85043-1
- Roh B., Macdonald D. D. *Russ. J. Electrochem.*, 2007, vol. 43, no. 2, pp. 125–135. DOI: 10.1134/S1023193507020012
- Rossmesl J., Qu Z.-W., Zhu H., Kroes G.-J., Nørskov J. K. *J. Electroanal. Chem.*, 2007, vol. 607, no. 1–2, pp. 83–89. DOI: 10.1016/j.jelechem.2006.11.008
- Surendranath Y., Kanan M. W., Nocera D. G. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, vol. 132, no. 46, pp. 16501–16509. DOI: 10.1021/ja106102b
- Wang H.-Y., Hung S.-F., Chen H.-Y., Chan T.-S., Chen H. M., Liu B. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, vol. 138, no. 1, pp. 36–39. DOI: 10.1021/jacs.5b10525
- Sulay Saha, Koshal Kishor, Sri Sivakumar, Raj Ganesh S. Pala. *J. Indian Inst. Sci.*, 2016, vol. 96, no. 4, pp. 325–349.
- McBrayer J. D., Swanson R. M., Sigmon T. W. *J. Electrochem. Soc.*, 1986, vol. 133, no. 6, pp. 1242–1246. DOI: 10.1149/1.2108827
- Heusler K. E., Schulze M. *Electrochim. Acta*, 1975, vol. 20, pp. 237–244. DOI: 10.1016/0013-4686(75)85031-6

16. Børresen B., Hagen G., Tunold R. *Electrochim. Acta*, 2002, vol. 47, pp. 1819–1827. DOI: 10.1016/S0013-4686(02)00005-1
17. Vuillaume D., Bravaix A. *J. Appl. Phys.*, 1993, vol. 73, no. 5, pp. 2559–2563. DOI: 10.1063/1.353065
18. Blöchl P. E. *Phys. Rev. B*, 2000, vol. 62, no. 10, pp. 6158–6179. DOI: 10.1103/PhysRevB.62.6158
19. Lasia A., Rami A. *J. Electroanal. Chem.*, 1990, vol. 294, no. 1-2, pp. 123–141. DOI: 10.1016/0022-0728(90)87140-F
20. Elezović N. R., Jović V. D., Krstajić N. V. *Electrochim. Acta*, 2005, vol. 50, no. 28, pp. 5594–5601. DOI: 10.1016/j.electacta.2005.03.037
21. Cordoba-Torres P., Mesquita T. J., Nogueira R. P. *J. Phys. Chem. C*, 2015, vol. 119, no. 8, pp. 4136–4147. DOI: 10.1021/jp512063f
22. Kichigin V. I., Shein A. B. *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 138, pp. 325–333. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.06.114
23. Pivovarov S. In: *Encyclopedia of Surface and Colloid Science. Vol. 6*. Taylor & Francis, 2006, pp. 4394–4404.

---

*Кичигин Владимир Иванович* – к. х. н., доцент кафедры физической химии химического факультета, Пермский государственный национальный исследовательский университет; тел.: +7(342) 2396452, e-mail: kichigin@psu.ru

*Шеин Анатолий Борисович* – д. х. н., профессор, зав. кафедрой физической химии химического факультета, Пермский государственный национальный исследовательский университет; тел.: +7(342) 2396468, e-mail: ashein@psu.ru

*Vladimir Kichigin I.* – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of the Department of Physical Chemistry, Perm State University, tel.: +7(342) 2396452, e-mail: kichigin@psu.ru

*Anatoliy Shein B.* – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of Physical Chemistry Department, Perm State University; ph.: +7(342) 2396468, e-mail: ashein@psu.ru