

УДК 541.138.3

DOI: 10.17072/2223-1838-2019-4-380-390

В.И. Кичигин

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

**КАТОДНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА НА ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ
В НЕЙТРАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ В ОБЛАСТИ ПРЕДЕЛЬНОГО ДИФФУЗИОННОГО
ТОКА. ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДА**

Изучено влияние предобработки поверхности Pt-электрода и концентрации хлорид-ионов на поляризационные кривые и импеданс реакции восстановления кислорода в нейтральных растворах в области предельного тока и близких к нему токов. Основное внимание уделено условиям появления отрицательных величин действительной составляющей импеданса Z' при низких частотах переменного тока. Показано, что при анодно-катодной предобработке платины (в кислом или щелочном растворе) отрицательные Z' в растворах KCl не наблюдаются. Условиями появления $Z' < 0$ являются наличие хлорид-ионов в растворе и окисленная (химически или электрохимически) поверхность платины.

Ключевые слова: электровосстановление кислорода; предельный ток; платиновый электрод; нейтральный раствор; импеданс; NDR

V.I. Kichigin

Perm State University, Perm, Russia

**THE CATHODIC REDUCTION OF OXYGEN AT PLATINUM ELECTRODE IN NEUTRAL
SOLUTIONS IN THE REGION OF LIMITING CURRENT. EFFECT OF THE STATE OF
ELECTRODE SURFACE**

The influence of Pt electrode surface pretreatment and chloride ion concentration on the polarization curves and impedance spectra for the oxygen reduction reaction in neutral solutions at and near the limiting current has been studied with special emphasis on the conditions for negative values of the real part of impedance, Z' , at low frequencies. It was shown that the negative Z' values in KCl solutions are not typical for the anodic-cathodic pretreatment of platinum (in acidic or alkaline solution). Necessary conditions for $Z' < 0$ to appear are the presence of chloride ions in solution and oxidized (chemically or electrochemically) platinum surface.

Keywords: oxygen electroreduction; limiting current; platinum electrode; neutral solution; impedance; NDR

Введение

В работе [1] было проведено потенциостатическое и импедансное исследование катодной реакции восстановления кислорода (РВК) на Fe-электроде в растворах NaCl в области предельного диффузионного тока и близких к нему токов. Выбор данной области был обусловлен тем, что при коррозии металлов в нейтральных растворах катодная реакция восстановления O_2 часто протекает с диффузионным контролем. В дальнейшем [2] методом импедансной спектроскопии было изучено влияние природы металла (Fe, Cu, Au, Pt) и гидродинамических условий на кинетику РВК в нейтральных растворах. При этом для вращающихся электродов из благородных металлов (Au, Pt) на спектрах импеданса в растворе 0,1 М KCl в начале области предельного тока наблюдались отрицательные величины действительной составляющей импеданса при низких частотах переменного тока. Однако для изучения этого явления в [2] использовался только один способ подготовки поверхности Pt-электрода перед электрохимическими измерениями (обработка в концентрированном растворе HNO_3). Как известно [3], состояние поверхности Pt-электрода, определяемое степенью ее окисленности и адсорбцией ионов электролита, оказывает существенное влияние на кинетику РВК. Цель данной работы – изучить возможную связь между состоянием поверхности платинового электрода и появлением отрицательных величин действительной составляющей импеданса в области предельного диффузионного тока.

Экспериментальная часть

Для электрохимических измерений использовался дисковый Pt-электрод (Metrohm, Autolab B.V.) диаметром 3 мм. Поверхность электрода предварительно была отполирована последовательно алмазными пастами 5/3 и 2/1. Перед измерениями Pt-электрод обрабатывался одним из следующих способов:

1) анодно-катодная активация (очистка) в 0,05 М H_2SO_4 при плотности тока 10 mA/cm^2 (анодная поляризация – 20 мин, ополаскивание электрода водой, замена раствора кислоты свежим раствором, катодная поляризация – 20 мин);

2) анодно-катодная активация в 0,1 М KOH при плотности тока 10 mA/cm^2 (анодная поляризация – 20 мин, замена раствора щелочи другой порцией раствора, катодная поляризация – 20 мин);

3) катодно-анодная обработка в 0,05 М H_2SO_4 (катодная поляризация – 20 мин, замена раствора кислоты другой порцией раствора, анодная поляризация – 20 мин);

4) анодная обработка в 0,05 М H_2SO_4 при плотности тока 10 mA/cm^2 , 20 мин;

5) анодная обработка в 0,1 М KOH при плотности тока 10 mA/cm^2 , 20 мин;

6) выдержка 1 мин в растворе HNO_3 (2:1), как в [2].

Растворы, используемые при предварительной обработке электрода, приготовлены из реактивов марки «х.ч.» (H_2SO_4 , HNO_3) или «ос.ч.» (KOH) и деионизованной воды (MilliQ). Вспомогательным электродом при всех видах электрохимической обработки (способы 1–5) служила Pt-сетка. Во время электрохимической обработки электрод вращался со скоростью $\Omega = 600$ об/мин. После всех обработок

следовала промывка электрода в деионизованной воде и рабочем растворе. Анодная обработка использовалась для того, чтобы сравнить влияние электрохимического (способы 4 и 5) и химического (способ 6) окисления поверхности Pt-электрода на кинетику РВК.

Рабочие растворы – водные растворы KCl концентрации от 0,02 до 1 М, 0,1 М KBr, 0,05 М и 0,07 М Na₂SO₄ (последний раствор имеет примерно такую же электропроводность, как и раствор 0,1 М KCl). Рабочие растворы приготовлены из хлорида калия марки «осч 5–4», бромида калия марки «осч 3–4», безводного сульфата натрия марки «хч» и деионизованной воды (MilliQ). Измерения проведены в условиях естественной аэрации растворов. Температура растворов 20°C.

Электрохимические измерения выполнены в ячейке ЯСЭ-2. Вспомогательный электрод – платиновая пластинка с площадью поверхности ~2 см², отделена от рабочего раствора пористой стеклянной диафрагмой. Электрод сравнения – насыщенный хлоридсеребряный электрод типа ЭВЛ-3М, отделен от рабочего раствора стеклянным краном. Значения потенциалов рабочего электрода далее приводятся относительно стандартного водородного электрода.

При измерениях с вращающимся дисковым электродом (ВДЭ) использовалась установка RDE-2 (Metrohm, Autolab B.V.). Измерения импеданса проводились в потенциостатическом режиме с использованием потенциостата Solartron 1287 и частотного анализатора Solartron 1255 (Solartron Analytical). Потенциал электрода изменялся от менее катодных значений к более катодным с шагом 50 мВ. При каждом потенциале перед измерением импе-

данса электрод выдерживался 10–15 мин для установления стационарного значения тока. Диапазон частот f переменного тока – от 10000 до 0,01 Гц (10 точек на декаду при равномерном распределении по логарифмической шкале). Среднеквадратичная амплитуда переменного сигнала – 10 мВ (о возможном влиянии амплитуды на результаты измерения импеданса см. [2]). При измерениях и обработке импедансных данных использовались программы CorrWare2, ZPlot2 и ZView2 (Scribner Associates, Inc.).

Результаты и обсуждение

Влияние способа подготовки поверхности на спектры импеданса Pt-электрода при потенциале $E = -0,4$ В показано на рис. 1. В согласии с [2], обработка в растворе азотной кислоты приводит к наиболее выраженной отрицательной действительной составляющей импеданса. Предварительное электрохимическое окисление электрода как в кислом, так и в щелочном растворе также дает отрицательные Z' при низких частотах (рис. 1, кривые 4, 5). Графики импеданса для электрода, анодно окисленного в растворе кислоты и щелочи, расположены близко друг к другу. При анодной обработке в 0,05 М H₂SO₄ первая точка в полуплоскости $Z' < 0$ появляется при частоте $f \approx 0,015$ Гц, а при анодной обработке в 0,1 М КОН – при $f \approx 0,025$ Гц. В то же время при обработке электрода в растворе HNO₃ переход в полуплоскость $Z' < 0$ происходит при $f \geq 0,2$ Гц. Анодно-катодная обработка, в отличие от остальных способов обработки, не приводит к отрицательным Z' (рис. 1, кривые 1, 2). Ход графиков импеданса мало зависит от того, в кислом или щелочном

растворе проводилась анодно-катодная активация электрода. При анодно-катодной предобработке отрицательные величины Z' в растворе 0,1 М КСl не наблюдались ни при одном значении E в изученной области от +0,2 до -0,65 В, охватывающей участок до предельного тока, участок предельного тока и начало области выделения водорода за предельным током.

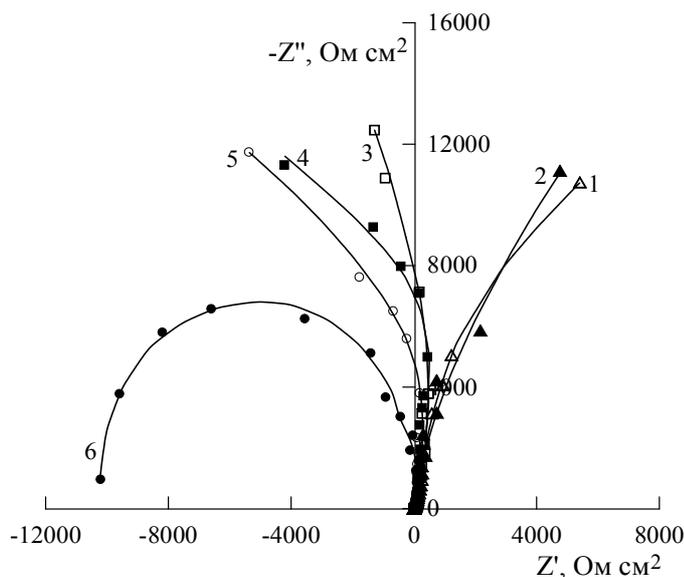


Рис. 1. Влияние способа обработки поверхности Pt-электрода на спектры импеданса в 0,1 М КСl при $E = -0,4$ В, скорость вращения электрода 250 об/мин:

- 1 – анодно-катодная обработка в 0,05 М H_2SO_4 ;
- 2 – анодно-катодная обработка в 0,1 М KOH ;
- 3 – катодно-анодная обработка в 0,05 М H_2SO_4 ;
- 4 – анодная обработка в 0,05 М H_2SO_4 ;
- 5 – анодная обработка в 0,1 М KOH ;
- 6 – обработка в растворе HNO_3 .

Состояние поверхности электрода также определяется адсорбцией ионов электролита. На рис. 2 приведены спектры импеданса в растворах хлорида калия различной концентрации при $E = -0,4$ В. Как видно, при концентрации 1,0 и 0,5 моль/л графики импеданса представляют собой обычные емкостные дуги в квадранте $Z' > 0$, $Z'' < 0$, а начиная с 0,2 М КСl при

низких частотах наблюдаются отрицательные Z' . Наименьшие по величине $|Z'|$ наблюдаются в 0,05 М КСl, а при дальнейшем уменьшении концентрации раствора значения $|Z'|$ начинают увеличиваться (рис. 2).

Основные импедансные данные сведены в таблицу. Значения сопротивления раствора R_s и параметров элемента постоянной фазы Q и p были определены путем аппроксимации высокочастотной дуги (от 10 кГц до 30–100 Гц) с помощью эквивалентной схемы $R_s(QR_p)$; здесь R_p – поляризационное сопротивление. Положение кончика капилляра Лuggина относительно рабочего электрода в разных опытах строго не воспроизводилось, поэтому наблюдаются небольшие колебания R_s в растворе одного и того же состава (табл.). Эффективная емкость при частоте 1 кГц, $C(1 \text{ кГц})$, была рассчитана по соотношению $C = -(\omega Z'')^{-1}$, где ω – круговая частота переменного тока. Как следует из таблицы, нет связи между появлением отрицательных Z' при низких ω и величинами R_s , Q и p ; эти три величины в большей степени влияют на импеданс в области высоких частот. В ряде случаев наклон поляризационной кривой (ПК) dI/dE в области предельного тока вблизи потенциала -0,4 В, для которого приведены данные в таблице, имел небольшие отрицательные значения (если катодные токи считать отрицательными), порядка -5 мкА/В при скорости вращения Ω электрода 250 об/мин (рис. 3) и примерно -20 мкА/В при $\Omega = 1000$ об/мин. Это могло бы объяснить появление отрицательных Z' при низких частотах. Однако, как следует из таблицы, во многих случаях знаки наклона поляризационной кривой и величины Z' при низких ω не

совпадают. Несовпадение знаков низкочастотных Z' и наклона ПК характерно для электродов, обработанных в HNO_3 .

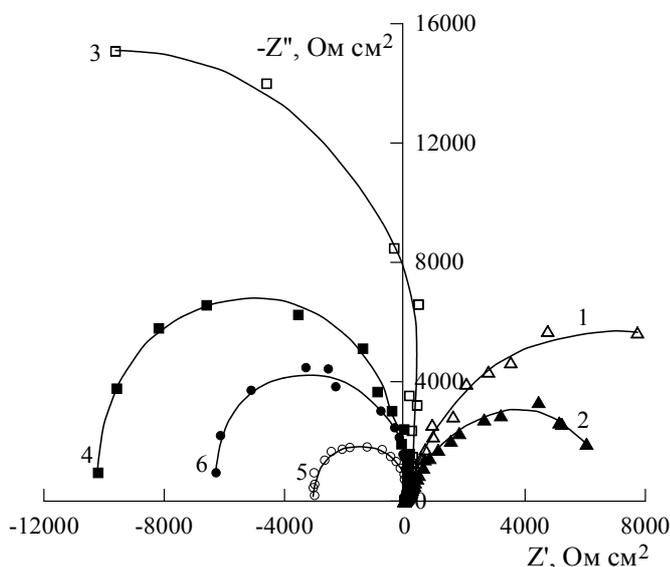


Рис. 2. Спектры импеданса Pt-электрода в растворах KCl при $E = -0,4$ В. Скорость вращения электрода 250 об/мин. Обработка электрода в растворе HNO_3 . Концентрация KCl, моль/л: 1 – 1,0; 2 – 0,5; 3 – 0,2; 4 – 0,1; 5 – 0,05; 6 – 0,02.

Данные в таблице также показывают, что отрицательные величины действительной составляющей импеданса обнаруживаются не только в растворах KCl, но и в растворе KBr, однако в последнем случае $Z' < 0$ наблюдается в более узком интервале потенциалов электрода. Вероятность появления $Z' < 0$ в растворе сульфата натрия существенно меньше, чем в растворе KCl. При изменении концентрации хлорида калия выделяется поведение раствора 0,05 М KCl; в случае обработки электрода в HNO_3 при данной концентрации электролита величины $|Z'|$ в области $Z' < 0$ являются наименьшими, а частота перехода к $Z' < 0$ – наибольшей. В растворе 0,05 М KCl отрицательные Z' наблюдаются в наиболее широкой

области потенциалов – от $-0,2$ до $-0,55$ В. Эта же концентрация KCl выделяется при анодно-катодной обработке электрода; в этом случае 0,05 М – это единственная среди изученных концентрация, при которой можно было наблюдать переход графика импеданса в квадрант $Z' < 0, Z'' < 0$ (табл.); отрицательные Z' наблюдались при $E = -0,35 - -0,45$ В.

Таким образом, имеются две различные ситуации:

1. Отрицательные Z' наблюдаются, когда $dI_s/dE < 0$ (I_s – стационарный ток). В этом случае в явном виде проявляется отрицательное дифференциальное сопротивление (NDR). Отрицательные значения dI_s/dE при определенных потенциалах электрода могут быть связаны с ингибирующим влиянием адсорбированного водорода H_{ads} на кинетику РВК [4, 5]. Спад тока начинается с $E \approx -0,35$ В (рис. 3), а равновесный потенциал E_e водородного электрода при рН 7 равен $-0,41$ В, т.е. на кинетику РВК начинает влиять атомарный водород, образовавшийся при $E > E_e$ (upd-H). Механизм влияния H_{ads} связывают с ингибированием разрыва связи О-О (что должно увеличивать долю РВК через образование H_2O_2) или с блокировкой поверхностных мест частицами H_{ads} [5]. Спад тока в области плато предельного тока при достаточно низких потенциалах является значительным, например, для Pt (111) в кислых растворах, и он усиливается при увеличении скорости вращения электрода [6]. В нейтральных растворах указанный спад тока выражен в меньшей степени (рис. 3), что, вероятно, связано с меньшей концентрацией H_{ads} вследствие более высокого рН, а усиление спада тока при увеличении скорости вращения электрода также наблюдается (см. выше). Следует отме-

титель, что указанное влияние N_{ads} на РВК должно было бы проявиться при всех видах предобработки Pt-электрода, однако при использовании анодно-катодной обработки спад тока не наблюдается (рис. 3, кривые 1, 2). Вероятно, в этом случае уже на стадии предобработки, при катодной поляризации Pt-электрода ($i = 10 \text{ мА/см}^2$), на поверхности электрода прочно ад-

сорбируется значительное количество водорода (а при катодной поляризации в растворе H_2SO_4 , возможно, образуется тонкий гидридный слой [7]), то есть при последующих измерениях в растворе KCl при всех E присутствует адсорбированный (и абсорбированный) водород, который влияет на кинетику РВК.

Некоторые параметры импеданса Pt-электрода в нейтральных растворах при $E = -0,4 \text{ В}$

Обработка поверхности электрода	Раствор	Ω , об/мин	R_s , Ом·см ²	C (1 кГц), мкФ/см ²	Q , мкФ·см ⁻² ·с ^($p-1$)	p	Наклон ПК (при $E = -0,4 \text{ В}$)	Знак Z' (при низких ω)	Частота перехода к $Z' < 0$, Гц
Анодная, кисл.	0,1 М KCl	250	8,5	59,3	540	0,731	< 0	-	0,016
Анодная, щел.			8,3	59,7	600	0,719	< 0	-	0,025
Анодно-катодная, кисл.			8,5	61,2	295	0,817	~ 0	+	-
Катодно-анодная, кисл.			9,2	60,8	430	0,768	< 0	-	0,014
Анодно-катодная, щел.			7,8	67,7	-	-	~ 0	+	-
Раствор HNO_3			7,7	37,8	228	0,781	> 0	-	0,2
Раствор HNO_3	0,02 М KCl	250	34,7	27,6	364	0,693	~ 0	-	0,2
	0,05 М KCl		16,1	35,4	237	0,773	< 0	-	0,4
	0,2 М KCl		4,5	41,6	96	0,902	> 0	-	0,032
	0,5 М KCl		1,8	41,4	86	0,913	> 0	+	-
	1 М KCl		0,9	41,1	100	0,896	> 0	+	-
Анодно-катодная, кисл.	0,02 М KCl	250	38,5	31,3	440	0,700	> 0	+	-
Анодно-катодная, кисл.	0,05 М KCl	250	17,1	47,0	310	0,782	< 0	-	0,04
Раствор HNO_3	0,1 М KBr	250	8,8	48,8	194	0,843	> 0	-	0,065
Раствор HNO_3	0,07 М Na_2SO_4	250	8,7	108,3	1000	0,754	> 0	+	-
Раствор HNO_3	0,5 М KCl	1000	2,0	61,2	113	0,929	> 0	-	0,1
Раствор HNO_3	1 М KCl	1000	1,0	61,5	100	0,941	> 0	+	-
Раствор HNO_3	0,1 М KBr	1000	8,6	49,4	233	0,822	> 0	-	0,045
Анодная, щел.	0,1 М KCl	1000	8,1	58,0	435	0,759	< 0	-	0,2

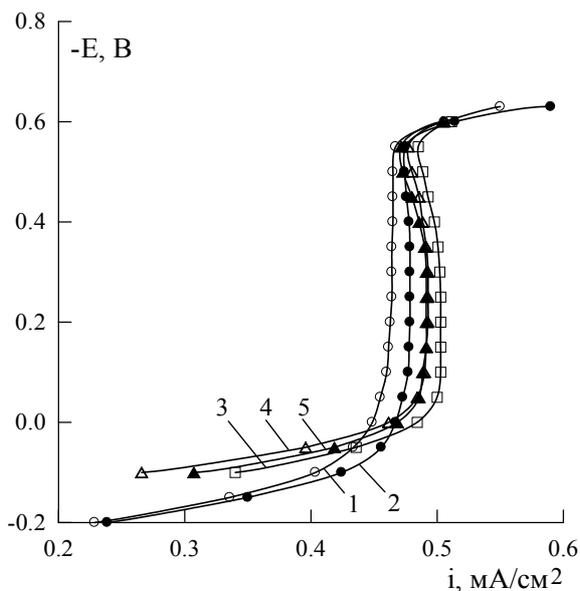


Рис. 3. Катодные поляризационные кривые вращающегося дискового Pt-электрода (250 об/мин) в 0,1 М КСl при различных способах предобработки электрода: 1 – анодно-катодная обработка в 0,05 М H₂SO₄; 2 – анодно-катодная обработка в 0,1 М KOH; 3 – катодно-анодная обработка в 0,05 М H₂SO₄; 4 – анодная обработка в 0,05 М H₂SO₄; 5 – анодная обработка в 0,1 М KOH

2. Отрицательные Z' наблюдаются при $dI_s/dE > 0$. Этот случай можно охарактеризовать как проявление скрытого отрицательного дифференциального сопротивления (HNDR) [8, 9]. Вид графика импеданса для системы с HNDR показан на рис. 4. Точка a отвечает бесконечно большой частоте, точка e – нулевой частоте. Предельное значение Z' при $\omega \rightarrow 0$ положительно, что соответствует $dI_s/dE > 0$. Таким образом, для системы с HNDR действительная составляющая импеданса положительна как при высоких частотах, так и при весьма низких частотах, отрицательные Z' появляются при промежуточных частотах (участок bcd), т.е. отрицательный импеданс остается скрытым в постоянноточковых условиях и обнаруживается только при импедансных из-

мерениях [9]. В экспериментах с Pt-электродом в растворах KCl участок cde обычно отсутствовал. Очевидно, этот участок мог бы быть обнаружен при частотах f менее 0,01 Гц. Однако, как отмечалось уже в [2], при этих частотах (а иногда при $f > 0,01$ Гц) наблюдается значительный разброс точек, что препятствует получению надежных результатов. В нескольких опытах была получена часть области cd .

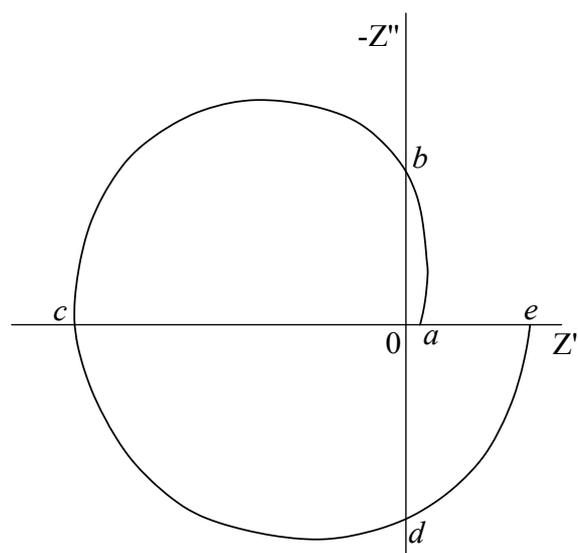


Рис. 4. Полный спектр импеданса системы с HNDR (схематично) [9]

Для объяснения отрицательных Z' в работе [2] были сделаны следующие предположения: 1) лимитирующей стадией РВК в области кинетического контроля является перенос первого электрона, следующий за адсорбцией O₂; 2) для плотности тока электрохимической стадии i_k можно записать выражение

$$i_k = k[O_{2,ads}] \exp(-\alpha FE/RT), \quad (1)$$

где $[O_{2,ads}]$ – концентрация адсорбированного кислорода; 3) при приближении к области предельного тока начинается быстрое снижение $[O_{2,ads}]$ вследствие снижения приповерхностной концентрации растворенного кислорода;

4) быстрое снижение $[O_{2,ads}]$ в начале области предельного тока может преобладать в некотором интервале потенциалов над ростом экспоненциального множителя в (1), что при потенциостатических измерениях приводит к S-образной i_k, E -кривой (рис. 5, кривая 4).

Полная плотность тока РВК определяется соотношением [10]

$$1/i = 1/i_k + 1/i_L \quad (2)$$

где i_k – плотность кинетического тока, i_L – плотность предельного диффузионного тока. Соответственно, фарадеевский импеданс будет представлен двумя слагаемыми, одно из которых зависит от плотности тока i_k . При условии, что i_k не слишком сильно отличается от i_L , вклад обоих слагаемых будет заметен. При высоких частотах переменного тока поведение системы определяется временной константой $R_s C_{dl}$, которая положительна; поэтому все графики импеданса начинаются в квадранте, в котором $Z' > 0$. При потенциалах, соответствующих S-образному участку на кривой зависимости i_k от E , при понижении частоты проявляется влияние отрицательного дифференциального сопротивления dE/di_k . Общим условием появления HNDR является наложение, по крайней мере, двух процессов: одного, сравнительно быстрого, с NDR-характеристикой и другого, сравнительно медленного, с положительным наклоном dI_s/dE [9]. При объяснении, предложенном в [2], роль медленного процесса играет массоперенос на предельном токе, для которого $dI_s/dE \geq 0$. В целом, предположения, сделанные в [2], находятся в согласии с представлениями о HNDR, хотя причины появления S-образного участка на i_k, E -кривой могут отличаться от предло-

женных в [2] и не основываться на уравнении (1).

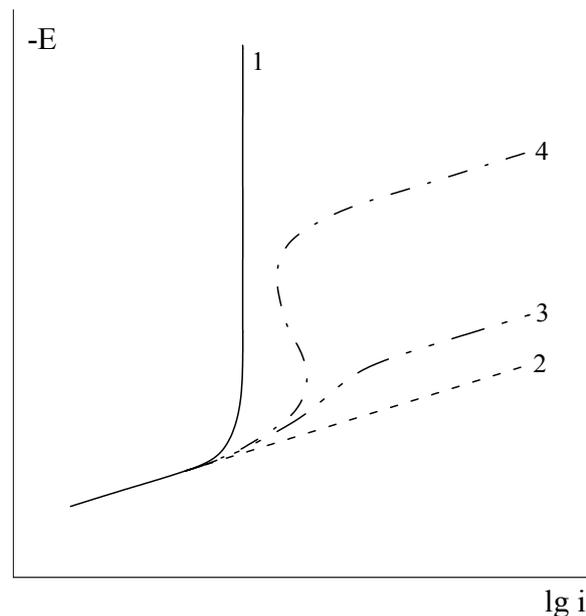


Рис. 5. Поляризационные кривые РВК (схематично): 1 – измеренная поляризационная кривая; 2 – неизменная зависимость i_k за предельным током; 3 – небольшие изменения i_k ; 4 – сильное торможение переноса заряда при снижении концентрации $O_{2,ads}$

Вышеописанные новые результаты показывают, что для электродов, подвергнутых электрохимической предобработке, знаки наклона dI_s/dE и действительной составляющей импеданса совпадают. При совпадении знаков Z' (при низких ω) и dI_s/dE нет необходимости в предположении о быстром процессе с NDR-характеристикой. Отрицательные dI_s/dE при анодной и катодно-анодной предобработке поверхности можно связать с влиянием H_{ads} при достаточно низких E , которое обсуждалось в литературе [4, 5].

Концентрация растворов KCl оказывает значительное влияние как на спектры импеданса (рис. 2), так и на поляризационные кривые (рис. 6). При повышении концентрации

хлорид-ионов скорость РВК снижается и в области, предшествующей предельному току, и в области предельного тока. Согласно [3], адсорбция хлорид-ионов на Pt-электроде приводит к увеличению количества образующегося при восстановлении O_2 пероксида водорода. Полученные нами результаты в нейтральных средах согласуются с этим выводом. В предположении пренебрежимо малой концентрации H_2O_2 в объеме раствора для плотности предельного тока диффузии из [11] можно получить выражение

$$i_L = 2Fk_{m,O_2}C_{O_2}^b \left[2 - \frac{\nu k_{m,H_2O_2}/k_3}{1 + k_{m,H_2O_2}/k_3} \right], \quad (3)$$

где k_{m,O_2} и k_{m,H_2O_2} – коэффициенты массопереноса O_2 и H_2O_2 соответственно (включают в себя множитель $\Omega^{1/2}$), $C_{O_2}^b$ – объемная концентрация O_2 , k_3 – константа скорости реакции восстановления H_2O_2 до H_2O , ν – доля O_2 , восстанавливающегося до H_2O_2 в двухэлектронном процессе. Как видно из (3), при увеличении ν плотность предельного тока должна уменьшаться. Заметный вклад в уменьшение i_L дает также уменьшение растворимости O_2 при повышении концентрации KCl (по данным [12], растворимость O_2 в 1 М KCl на 23 % меньше растворимости в воде). Отклонение участков предельного тока от вертикального хода (в 0,1 М KCl и более концентрированных растворах) можно связать с уменьшением адсорбции Cl^- при понижении потенциала электрода. В растворах 0,5 и 1,0 М KCl тафелевский наклон поляризационных кривых до предельного тока значительно выше тафелевских наклонов в растворах меньшей концентрации (рис. 6), и механизм РВК в растворах с наиболее высокими изученными концентрациями

хлорида, возможно, отличается от механизма в остальных растворах.

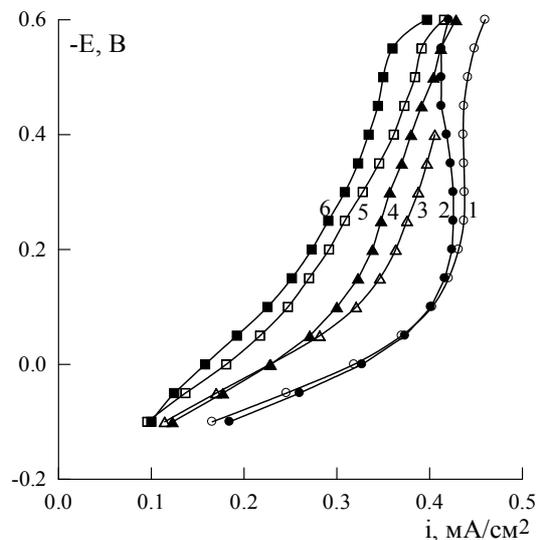


Рис. 6. Катодные поляризационные кривые вращающегося дискового Pt-электрода (предобработка электрода в растворе HNO_3 ; скорость вращения электрода 250 об/мин) в растворах KCl различной концентрации, моль/л:

1 – 0,02; 2 – 0,05; 3 – 0,1; 4 – 0,2; 5 – 0,5; 6 – 1,0

Заключение

Изучено влияние состояния поверхности Pt-электрода на характер спектров импеданса в области предельного диффузионного тока реакции восстановления O_2 в нейтральных растворах. Показано, что при использовании анодно-катодной активации электрода (в кислом или щелочном растворе) отрицательные значения действительной составляющей импеданса Z' при низких частотах не наблюдаются. Как следует из полученных здесь и в [2] результатов, условиями появления $Z' < 0$ на вращающемся дисковом Pt-электродом являются наличие хлорид-ионов в растворе (концентрация Cl^- -ионов 0,2 моль/л и менее) и окисленное (перед началом измерений) состояние поверхности. При электрохимическом окислении по-

верхности платины в растворе H_2SO_4 или KOH знаки Z' и наклона стационарной поляризационной кривой dI_s/dE в растворе KCl совпадают, а при химическом окислении электрода в растворе HNO_3 отрицательные Z' наблюдаются при $dI_s/dE > 0$, что характерно для систем со скрытым отрицательным дифференциальным сопротивлением (HNDR).

Библиографический список

1. Кичигин В.И., Замалетдинов И.И., Александров В.Г. Импеданс электродов из порошковых сталей, инфильтрованных медью, в растворах NaCl // Коррозия: материалы, защита. 2014. № 2. С.1–12.
2. Кичигин В.И. Импедансная спектроскопия электровосстановления кислорода в нейтральных растворах в области предельного диффузионного тока и близких к нему токов // Вестник Пермского ун-та. Серия Химия. 2015. Вып. 3(19). С. 32–49.
3. Тарасевич М.Р., Хрущева Е.И. Механизм и кинетика электровосстановления кислорода на металлических электродах // Кинетика сложных электрохимических реакций. М.: Наука, 1981. С.104–165.
4. Van Venrooij T.G.J., Koper M.T.M. Bursting and mixed-mode oscillations during the hydrogen peroxide reduction on a platinum electrode // *Electrochimica Acta*. 1995. Vol.40, № 11. P.1689–1696.
5. Gómez-Marín A.M., Rizo R., Feliu J.M. Oxygen reduction reaction at Pt single crystals: a critical overview // *Catalysis Science and Technology*. 2014. Vol. 4. P. 1685–1698.
6. Climent V., Feliu J.M. Surface electrochemistry with Pt single-crystal electrodes // *Nanopatterned and Nanoparticle-Modified Electrodes*. Edited by R.C. Alkire, P.N. Bartlett, J. Lipkowski. Wiley-VCH, 2017. P. 1–57.
7. Conway B.E., Bai L. Determination of adsorption of opd H species in the cathodic hydrogen evolution reaction at Pt in relation to electrocatalysis // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1986. Vol. 198. P. 149–175.
8. Mukoyama Y., Nakanishi S., Chiba T., Murakoshi K., Nakato Y. Mechanisms of two electrochemical oscillations of different types observed for H_2O_2 reduction on a Pt electrode in the presence of a small amount of halide ions // *Journal of Physical Chemistry B*. 2001. Vol. 105. P. 7246–7253.
9. Orlik M. Self-Organization in Electrochemical Systems. I. General Principles of Self-Organization. Temporal Instabilities. Springer, 2012. 528 p.
10. Briega-Martos V., Herrero E., Feliu J.M. Effect of pH and water structure on the oxygen reduction reaction on platinum electrodes // *Electrochimica Acta*. 2017. Vol. 241. P. 497–509.
11. Forbes M., Lynn S. Oxygen reduction at an anodically activated platinum rotating disk electrode // *AIChE Journal*. 1975. Vol. 21. № 4. P. 763–769.
12. Millero F.J., Huang F., Graham T.B. Solubility of oxygen in some 1-1, 2-1, 1-2, and 2-2 electrolytes as a function of concentration at 25°C // *Journal of Solution Chemistry*. 2003. Vol. 22, № 6. P. 473–487.

References

1. Kichigin, V.I., Zamaletdinov, I.I., and Aleksandrov, V.G. (2014), “Impedance of electrodes from powder steels, infiltrated with copper, in NaCl solutions”, *Corrosion: Materials and Protection*. No 2, pp. 1–12. (In Russ.).
2. Kichigin, V.I. (2015), “Impedance spectroscopy of oxygen electroreduction in neutral solutions at and near the limiting current”, *Bulletin of Perm University. Series “Chemistry”*. No. 3(19), pp. 32–49. (In Russ.).
3. Tarasevich, M.R. and Khrushcheva, E.I. (1981), “Mechanism and kinetics of oxygen electroreduction on metal electrodes”, *Kinetika slozhnykh elektrokhimicheskikh reaktsii* [Kinetics of complex electrochemical reactions], Nauka, Moscow, Russia, pp. 104–165. (In Russ.).

4. Van Venrooij, T.G.J. and Koper, M.T.M. (1995), "Bursting and mixed-mode oscillations during the hydrogen peroxide reduction on a platinum electrode", *Electrochimica Acta*, vol. 40, no 11, pp. 1689–1696.
5. Gómez-Marín, A.M., Rizo, R., and Feliu, J.M. (2014), "Oxygen reduction reaction at Pt single crystals: a critical overview", *Catalysis Science and Technology*, vol. 4, pp. 1685–1698.
6. Climent, V. and Feliu, J.M. (2017), "Surface electrochemistry with Pt single-crystal electrodes", in Alkire, R.C., Bartlett, P.N., and Lipkowsky J. (ed.), *Nanopatterned and Nanoparticle-Modified Electrodes*. Wiley-VCH, pp. 1–57.
7. Conway, B.E. and Bai, L. (1986), "Determination of adsorption of opd H species in the cathodic hydrogen evolution reaction at Pt in relation to electrocatalysis", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 198, pp. 149–175.
8. Mukoyama, Y., Nakanishi, S., Chiba, T., Murakoshi, K., and Nakato Y. (2001), "Mechanisms of two electrochemical oscillations of different types observed for H₂O₂ reduction on a Pt electrode in the presence of a small amount of halide ions", *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, pp. 7246–7253.
9. Orlik, M. (2012), *Self-Organization in Electrochemical Systems. I. General Principles of Self-Organization. Temporal Instabilities*, Springer.
10. Briega-Martos, V., Herrero, E., and Feliu J.M. (2017), "Effect of pH and water structure on the oxygen reduction reaction on platinum electrodes", *Electrochimica Acta*, vol. 241, pp. 497–509.
11. Forbes, M. and Lynn, S. (1975), "Oxygen reduction at an anodically activated platinum rotating disk electrode", *AIChE Journal*, vol. 21, no 4, pp. 763–769.
12. Millero, F.J., Huang F., and Graham T.B. (2003), "Solubility of oxygen in some 1-1, 2-1, 1-2, and 2-2 electrolytes as a function of concentration at 25°C", *Journal of Solution Chemistry*, vol. 22, no 6, pp. 473–487.

Об авторах

Кичигин Владимир Иванович,
кандидат химических наук, старший научный
сотрудник кафедры физической химии
Пермский государственный национальный ис-
следовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
kichigin@psu.ru

About the authors

Kichigin Vladimir Ivanovich,
candidate of chemistry, senior researcher of the De-
partment of physical chemistry,
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia.
kichigin@psu.ru

Информация для цитирования:

Кичигин В.И. Катодное восстановление кислорода на платиновом электроде в нейтральных растворах в области предельного диффузионного тока. влияние состояния поверхности электрода // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2019. Т. 9, вып. 4. С. 380–390. DOI: 10.17072/2223-1838-2019-4-380-390.

Kichigin V.I. *Katodnoe vosstanovlenie kisloroda na platinovom elektrode v neutral-nykh rastvorakh v oblasti predelnogo diffuzionnogo toka. vliianie sostoianii poverkhnosti elektroda* [The cathodic reduction of oxygen at platinum electrode in neutral solutions in the region of limiting current. effect of the state of electrode surface] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2019. Vol. 9. Issue 4. P. 380–390 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2019-4-380-390.