

Научная статья

УДК 541.138.3

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2023-2-92-100>

## Кинетика реакции выделения водорода на $\text{LnNi}_2\text{Ge}_2$ -электродах (Ln = лантанид) в щелочном растворе

Владимир Иванович Кичигин, Анатолий Борисович Шеин

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

**Аннотация.** Методами поляризационных измерений и спектроскопии электрохимического импеданса изучена кинетика реакции выделения водорода (РВВ) на интерметаллических соединениях  $\text{LnNi}_2\text{Ge}_2$  (Ln = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) в растворе 1 моль/л КОН. Постоянные уравнения Тафеля изменяются в интервалах:  $a = 0,475\text{--}0,52\text{ В}$ ;  $b = 0,070\text{--}0,078\text{ В}$ . Показано, что катодный процесс представляет собой сочетание реакций выделения и абсорбции водорода; выделение водорода протекает по механизму Фольмера–Гейровского при скорости-определяющей реакции Гейровского. Оценены значения констант скорости элементарных стадий РВВ. Зависимости констант скорости от атомного номера лантанида в составе  $\text{LnNi}_2\text{Ge}_2$  проходят через экстремум, который, как предполагается, соответствует максимальной прочности связи водорода с поверхностью электрода.

**Ключевые слова:** интерметаллические соединения РЗМ; выделение водорода; абсорбция водорода; щелочной раствор.

**Для цитирования:** Кичигин В.И., Шеин А.Б. Кинетика реакции выделения водорода на  $\text{LnNi}_2\text{Ge}_2$ -электродах (Ln = лантанид) в щелочном растворе // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2023. Т. 13, № 2. С. 92–100. <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2023-2-92-100>.

Original Article

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2023-2-92-100>

## The kinetics of the hydrogen evolution reaction on $\text{LnNi}_2\text{Ge}_2$ (Ln = lanthanide) electrodes in alkaline solution

Vladimir I. Kichigin, Anatoliy B. Shein

Perm State University, Perm, Russia

**Abstract.** The kinetics of hydrogen evolution reaction on the intermetallic compounds  $\text{LnNi}_2\text{Ge}_2$  (Ln = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) in 1 mol/l KOH solution were studied using polarization measurements and electrochemical impedance spectroscopy. The Tafel constants vary in the intervals:  $a = 0,475\text{--}0,52\text{ V}$ ;  $b = 0,070\text{--}0,078\text{ V}$ . The cathodic process was shown to be the combination of the hydrogen evolution reaction and hydrogen absorption reaction; the reaction of hydrogen evolution proceeds through the Volmer–Heyrovsky mechanism with the rate-determining Heyrovsky reaction. The values of the rate constants of the elementary steps were estimated. The dependences of the rate constants on the atomic number of Ln pass through extremums, these are assumed to correspond to a maximal metal-hydrogen bond strength.

**Key words:** rare-earth intermetallic compound, hydrogen evolution, hydrogen absorption, alkaline solution

**For citation:** Kichigin V.I. and Shein, A.B. (2023) “The kinetics of the hydrogen evolution reaction on  $\text{LnNi}_2\text{Ge}_2$  (Ln = lanthanide) electrodes in alkaline solution”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 13, no. 2, pp. 92–100. (In Russ.). <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2023-2-92-100>

В настоящее время довольно активно изучается кинетика реакции выделения водорода (РВВ) на сплавах и интерметаллических соединениях редкоземельных металлов (РЗМ) с переходными металлами [1–3]. В основном изучены электрокаталитические свойства бинарных соединений Ni-Ce при содержании церия от 5 до 25 ат.% [4–8]. На этих соединениях РВВ является значительно более быстрой, чем на никеле. Например, плотность тока обмена (на истинную поверхность электрода) на  $CeNi_3$  в 1 моль/л КОН примерно в 60 раз больше плотности тока обмена на Ni-электроде [8].

В ряде работ [9–12] нами были представлены результаты исследования кинетики и механизма РВВ на германидах  $Rm_2Ge_2$  (R – РЗМ, М – переходный металл) в растворах КОН. В ряду соединений  $RNi_2Ge_2$  выделение водорода изучено только для R = Y, La, Ce. В то же время важным является вопрос о влиянии природы лантанида в составе интерметаллического соединения на кинетику РВВ. Цель работы – исследовать кинетику и механизм РВВ на интерметаллических соединениях  $LnNi_2Ge_2$  (Ln = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) в растворе КОН с использованием методов поляризационных измерений и спектроскопии электрохимического импеданса.

### Экспериментальная часть

Перед измерениями поверхность электрода механически полировали на абразивной бумаге марки 2000, очищали этиловым спиртом, промывали рабочим раствором. Геометрическая площадь поверхности электродов составляла 0,1–0,15 см<sup>2</sup>. Поляризационные и импедансные измерения проведены в деаэрированном растворе 1 моль/л КОН в ячейке ЯСЭ-2 при комнатной температуре (20–22°C). Для деаэриро-

вания использовали водород чистотой 99,999% (в расчете на сухой газ), полученный в генераторе водорода «Кулон-16»; продолжительность деаэрирования – не менее 1 ч. Для приготовления растворов использовали КОН марки «ос.ч. 18-3» и деионизованную воду (Millipore). После внесения электрода в электрохимическую ячейку проводилась катодная активация при плотности тока  $i = 10$  мА/см<sup>2</sup> в течение 10 мин. Измерения проводили от более высоких потенциалов электрода к более низким потенциалам. Поляризационные кривые получены до  $i \approx 10$  мА/см<sup>2</sup>. При каждом потенциале после достижения стационарного тока измеряли спектр импеданса в диапазоне частот от 10 кГц до 0,01 Гц. Значения потенциала  $E$  приводятся относительно стандартного водородного электрода. Измерения выполнены с помощью потенциостата Solartron 1287 и частотного анализатора Solartron 1255 (Solartron Analytical). При измерениях и обработке импедансных данных использовались программы CorrWare2, ZPlot2 и ZView2 (Scribner Associates, Inc.).

### Результаты и их обсуждение

Катодные поляризационные кривые, исправленные на омическое падение потенциала, имеют один тафельский участок, как и для других германидов состава  $RNi_2Ge_2$  в щелочных растворах [10]. Постоянные уравнения Тафеля  $\eta = a + b \lg i$  ( $\eta$  – перенапряжение,  $i$  – плотность тока) приведены в табл. 1. Как видно, интерметаллические соединения  $LnNi_2Ge_2$  характеризуются невысокими перенапряжениями выделения водорода в щелочной среде. Постоянная  $a$  уравнения Тафеля в исследованном ряду соединений изменяется от 0,475 В до 0,52 В, а значения  $b$  находятся в интервале 0,07–0,08 В.

Таблица 1

## Значения констант в уравнении Тафеля

Материал электрода	$a$ , В	$b$ , В
PrNi <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub>	0,490	0,075
NdNi <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub>	0,508	0,072
SmNi <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub>	0,500	0,073
GdNi <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub>	0,505	0,078
TbNi <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub>	0,516	0,074
DyNi <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub>	0,506	0,076
HoNi <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub>	0,510	0,072
ErNi <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub>	0,475	0,067
TmNi <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub>	0,520	0,073
LuNi <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub>	0,480	0,070

Графики импеданса на комплексной плоскости для изученных LnNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>-электродов, как и в случае YNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> и LaNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> [10], имеют вид несколько деформированных полуокружностей с центром ниже вещественной оси. Как и в [10], рассматривали эквивалентные электрические схемы, представленные на рис. 1. Эквивалентная схема А отвечает либо РВВ, либо процессу РВВ + реакция абсорбции водорода (РАВ) с кинетическим контролем абсорбции водорода. Эквивалентная схема Б отвечает процессу РВВ + РАВ (диффузионный контроль абсорбции водорода).

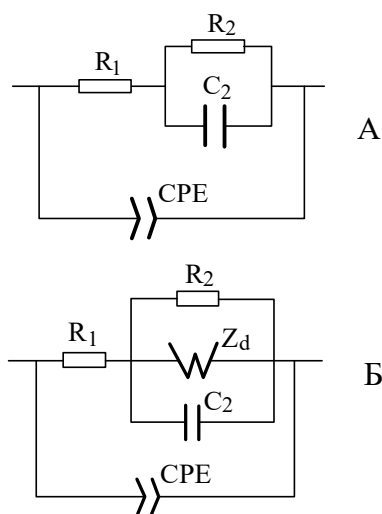


Рис. 1. Эквивалентные электрические схемы

Физический смысл элементов фарадеевского импеданса  $R_1$ ,  $R_2$  и  $C_2$  описан в [13]. Импеданс диффузии  $Z_d$  абсорбированного водорода имеет вид:

$$Z_d = R_d \frac{\text{th}(j\omega\tau_d)^{p_d}}{(j\omega\tau_d)^{p_d}},$$

где  $R_d$  – диффузионное сопротивление,  $\tau_d$  – характеристическое время диффузии. Величине  $p_d$  придавалось фиксированное значение 0,5.

В эквивалентных схемах вместо емкости двойного слоя использовался элемент постоянной фазы CPE, что связано с неоднородностью границы раздела электрод/раствор; неоднородность обусловлена шероховатостью, сложным химическим составом поверхности и др. Адмиттанс CPE равен  $1/Z_{CPE} = Q(j\omega)^p$ , где  $Q$  и  $p$  – параметры CPE,  $\omega$  – круговая частота переменного тока.

Анализ импедансных данных с помощью комплексного нелинейного метода наименьших квадратов показал, что минимизируемая функция (сумма  $S$  квадратичных отклонений расчетных значений составляющих импеданса от экспериментальных значений) не является унимодальной. В зависимости от начальных приближений для параметров эквивалентной схемы А, минимизация  $S$  сходилась к двум решениям:

1) один набор параметров содержал сравнительно малые значения сопротивления  $R_1$  (<50 Ом·см<sup>2</sup>);

2) другой набор параметров содержал высокие  $R_1$  (до ~1 кОм·см<sup>2</sup> при малых катодных поляризациях).

Величина  $\chi^2$  для оптимума с малыми  $R_1$  в среднем в 1,6 раза меньше, чем в случае больших  $R_1$ . Ошибки в значениях параметров

схемы А также были меньше для решения с меньшими  $R_1$ ; так, ошибка в величине  $C_2$  составляла 5–6%, тогда как в случае решения с большими  $R_1$  ошибка в  $C_2$  достигала 80%. Для эквивалентной схемы Б минимизация  $S$  с различных начальных приближений давала два минимума только при невысоких катодных поляризациях, а при более высоких поляризациях получали решения с относительно малыми  $R_1$  при всех задаваемых начальных приближениях. Величина  $\chi^2$  для эквивалентной схемы Б была значительно меньше, чем для эквивалентной схемы А. По совокупности результатов в качестве рабочей модели была выбрана эквивалентная схема Б (с набором параметров, содержащим меньшие  $R_1$ ).

В большинстве случаев зависимости  $\lg R_1$  от  $E$  имеют максимум и минимум (рис. 2). При потенциалах более низких, чем потенциал максимума, наклоны  $d\lg R_1/dE$  равны 6–9  $V^{-1}$ . Наиболее высокие наклоны получены для Ln, находящихся в середине ряда – Tb и Dy (8,3 и 9,0  $V^{-1}$ , соответственно). В случае Ln = Pr, Tm минимум и максимум настолько сближены, что между двумя линейными участками наблюдается только область перегиба. Для Ln = Sm, Lu ширина областей максимума и минимума примерно одинакова. Для Ln = Nd, Tb, Ho область минимума заметно расширена по сравнению с максимумом. В случае Ln = Gd, Dy на зависимости  $\lg R_1$  от  $E$  при изученных потенциалах электрода минимум не был получен. Графики сопротивления переноса заряда с максимумом и минимумом были объяснены в работе [11].

Зависимости  $\lg R_2$  от  $E$  являются прямолинейными, наклоны  $d\lg R_2/dE$  равны 14–16  $V^{-1}$ . Зависимости  $\lg C_2$  от  $E$  линейны при достаточно

отрицательных потенциалах,  $-d\lg C_2/dE = 4-8 V^{-1}$ .

Наличие максимума на  $\lg R_1, E$ -кривых, как и для  $LaNi_2Ge_2$  [10, 11], согласуется с механизмом Фольмера–Гейровского при замедленной стадии удаления адсорбированных атомов водорода с поверхности электрода.

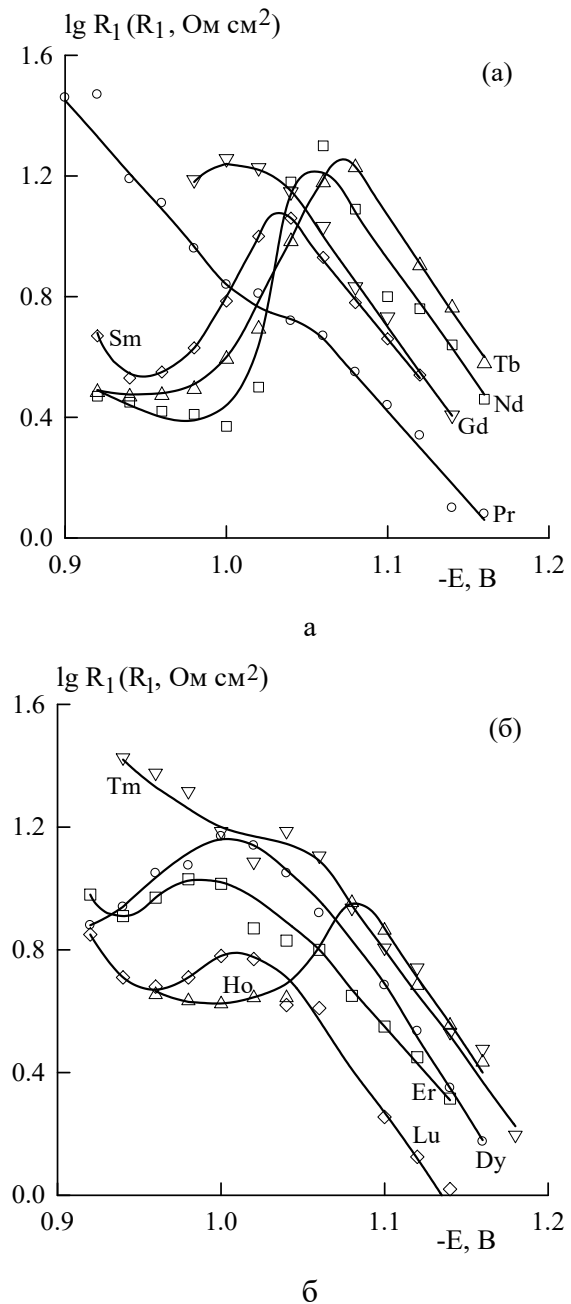


Рис. 2. Зависимости  $\lg R_1$  от потенциала электрода (около кривых поставлены химические символы лантанидов в  $LnNi_2Ge_2$ )

Для большинства изученных соединений были оценены константы скорости стадий РВВ путем анализа  $\lg R_1, E$ -кривых. Сначала экстраполяцией прямолинейного участка, имеющегося при более высоких перенапряжениях, до  $\eta = 0$  находили значение константы скорости лимитирующей стадии  $k_2^0$ . Затем по соотношению

$$\eta_{\min} - \eta_{\max} = \frac{RT}{F} \ln \frac{k_1^0}{k_2^0}, \quad (1)$$

которое вытекает из [11] и справедливо при  $\alpha_1 = \alpha_2$ , определяли константу скорости  $k_1^0$ . В уравнении (1):  $\eta_{\min}$  и  $\eta_{\max}$  – перенапряжения, при которых на  $\lg R_1, E$ -кривой наблюдаются минимум и максимум, соответственно. Далее из соотношения [11]

$$\eta_{\min} = \frac{RT}{F} \ln \frac{k_1^0}{k_{-1}^0}, \quad (2)$$

которое выполняется при любых значениях коэффициентов переноса, определяли константу скорости  $k_{-1}^0$ . Следует подчеркнуть, что уравнения (1), (2) получены [11] при выполнении изотермы Ленгмюра для адсорбированного атомарного водорода.

Рассчитанные константы скорости стадий РВВ представлены на рис. 3 в зависимости от атомного номера  $N$  лантанида Ln, входящего в состав  $\text{LnNi}_2\text{Ge}_2$ . На графиках имеется разброс точек, но тенденции изменения  $k_i^0$  вполне можно проследить. Разброс точек может быть связан с ошибками при экстраполяции  $\lg R_1, E$ -зависимостей до  $\eta = 0$  и с тем, что расчет констант скорости был основан на уравнениях (1) и (2), справедливых при изотерме Ленгмюра, тогда как широкие области минимума  $R_1$ , наблюдаемые в ряде случаев (рис. 2), являются признаком выполнения изотермы Темкина [12].

Если адсорбция водорода описывается уравнением изотермы Темкина, то минимум на  $\lg R_1, E$ -кривой смещается к более низким потенциалам электрода по сравнению с ленгмюровской адсорбцией, а  $\eta_{\max}$  практически не изменяется [12]. В соответствии с (1) и (2) это приведет к заниженным значениям  $k_1^0$  и завышенным  $k_{-1}^0$ . Этим можно объяснить, например, отклонения точек от прямых линий для элементов с атомными номерами 65–67, то есть для Ln = Tb, Dy, Ho (рис. 3).

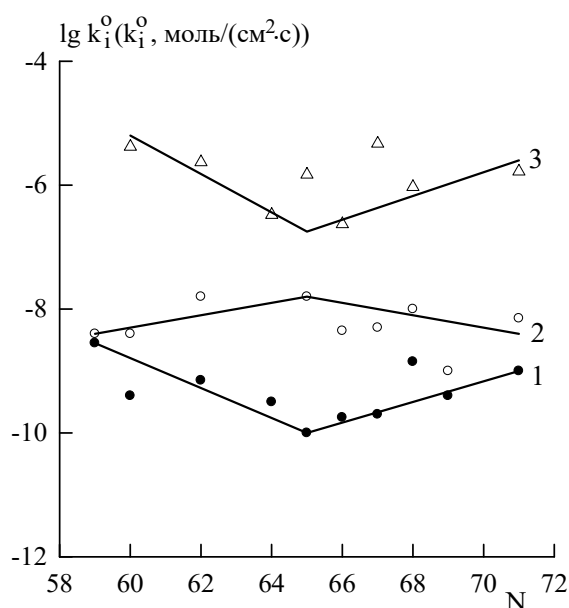


Рис. 3. Изменение констант скорости стадий с атомным номером лантанида в составе соединения  $\text{LnNi}_2\text{Ge}_2$ : 1 –  $k_2^0$ , 2 –  $k_1^0$ , 3 –  $k_{-1}^0$

Адсорбция атомов водорода в соответствии с изотермой Темкина, по-видимому, в большей степени выражена для соединений  $\text{LnNi}_2\text{Ge}_2$  в середине изученного ряда, так как здесь отношения  $k_{-1}^0/k_1^0$  являются наименьшими (рис. 3) и, следовательно, равновесные заполнения поверхности  $\theta_0 = k_1^0/(k_1^0 + k_{-1}^0)$  являются наибольшими. Например, для Ln = Tb, как следует из значений констант скорости  $k_1^0$  и  $k_{-1}^0$  (рис. 3),  $\theta_0 \approx 0,075$ . Поэтому уже при небольших перена-

пряжениях степень заполнения  $\theta$  достигает средних значений (выше 0,2), при которых выше вероятность обнаружить зависимость теплоты адсорбции водорода от заполнения. Применимость изотермы Темкина также согласуется со сравнительно невысокими тафелевскими наклонами (0,07–0,08 В), но следует отметить, что при протекании РВВ по механизму Фольмера–Гейровского при одновременной абсорбции водорода такие значения  $b$  могут быть объяснены и при использовании изотермы Ленгмюра [10].

Константы скорости (рис. 3) изменяются с  $N$  так, как если бы от  $\text{Ln} = \text{Pr}$  до  $\text{Tb}$  прочность связи водорода с поверхностью электрода  $E_{\text{M-H}}$  повышалась, а от  $\text{Tb}$  до  $\text{Lu}$  понижалась. Изменение  $E_{\text{M-H}}$  при изменении  $\text{Ln}$  может быть связано с изменениями электронной структуры соединений  $\text{LnNi}_2\text{Ge}_2$  и, возможно, с изменением степени окисленности (количества хемосорбированных ОН-групп) поверхности электродов.

В ряду чистых лантанидов многие свойства резко изменяются на гадолинии [14,15]. В случае соединений  $\text{LnNi}_2\text{Ge}_2$  на зависимостях логарифма

рифма констант скорости стадий от  $N$  наблюдается излом для  $\text{Ln} = \text{Tb}$ , то есть для соседнего с гадолинием элемента.

### Закключение

Установлено, что перенапряжение выделения водорода на интерметаллических соединениях  $\text{LnNi}_2\text{Ge}_2$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$ ) в растворе 1 М КОН имеет невысокие значения; постоянная в уравнении Тафеля составляет 0,475–0,52 В.

Зависимости сопротивления переноса заряда от потенциала электрода имеют максимум и во многих случаях также минимум. Полученные результаты согласуются с предположением, что реакция выделения  $\text{H}_2$  протекает по механизму Фольмера–Гейровского при скорости-определяющей реакции Гейровского. Оценены значения констант скорости  $k_i^0$  стадий при  $\eta = 0$ . Зависимости  $\lg k_i^0$  от атомного номера лантанида  $\text{Ln}$  в составе исследуемых интерметаллических соединений претерпевают излом для  $\text{Ln} = \text{Tb}$ ; точка излома, вероятно, соответствует максимальной прочности связи водорода с поверхностью электрода.

### Списокисточников

1. Gao W., Wen D., Ho J.C., et al. Incorporation of rare earth elements with transition metal-based materials for electrocatalysis: a review for recent progress // *Materials Today Chemistry*. 2019. Vol. 12. P. 266–281. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2019.02.002>.
2. Wang X., Tang Ya., Jong-Min Lee, et al. Recent advances in rare-earth-based materials for electrocatalysis // *Chem Catalysis*. 2022. Vol. 2. P. 1–42. <https://doi.org/10.1016/j.checat.2022.02.007>.
3. Gao W., Yan M., Cheung H.-Y., Xia Zh., et al. Modulating electronic structure of CoPelectrocatalysts towards enhanced hydrogen evolution by Ce chemical doping in both acidic and basic media // *Nano Energy*. 2017. Vol. 38. P. 290–296. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.06.002>.
4. Rosalbino F., Borzone G., Angelini E., et al. Hydrogen evolution reaction on Ni-RE (RE = rare earth) crystalline alloys // *Electrochimica Acta*. 2003. Vol. 48, № 25-26. P. 3939–3944. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(03\)00532-2](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(03)00532-2).

5. Subramania A., Priya A.R.S., Muralidharan V.S. Electrocatalytic behaviour of nickel-cerium alloy deposits // *Portugaliae Electrochimica Acta*. 2007. Vol. 25. P. 481–488. <https://doi.org/10.4152/pea.200704481>.

6. Rosalbino F., Macciò D., Angelini E., Saccone A., et al. Electrocatalytic properties of Fe–R (R = rare earth metal) crystalline alloys as hydrogen electrodes in alkaline water electrolysis // *Journal of Alloys and Compounds*. 2005. Vol. 403. P. 275–282. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.03.075>.

7. Rosalbino F., Delsante S., Borzone G., et al. Electrocatalytic behaviour of Co–Ni–R (R = rare earth metal) crystalline alloys as electrode materials for hydrogen evolution reaction in alkaline medium // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2008. Vol. 33. P. 6696–6703. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.07.125>.

8. Petrii O.A., Semenenko K.N., Korobov I.I., et al. Investigation of materials based on intermetallic compounds of the CeNi<sub>3</sub>–CeCo<sub>3</sub> system and a polymeric binding material // *Journal of the Less-Common Metals*. 1987. Vol. 136. P. 121–134. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(87\)90016-6](https://doi.org/10.1016/0022-5088(87)90016-6).

9. Кичигин В.И., Шеин А.Б. Кинетика катодного выделения водорода на CeCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>-электродом в щелочном растворе. Влияние поверхностной и объемной диффузии атомарного водорода // *Вестник Пермского университета. Серия «Химия»*. 2016. Вып. 3(23). С. 6–19.

10. Kichigin V.I., Shein A.B. An electrochemical study of the hydrogen evolution reaction at YNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> and LaNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> electrodes in alkaline solution // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2018. Vol. 830–831. P. 72–79. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.10.029>.

11. Кичигин В.И. Об экстремумах на зависимости сопротивления переноса заряда в реакции выделения водорода от потенциала электрода // *Вестник Пермского университета. Серия «Химия»*. 2021. Т. 11, № 2. С. 154–163. <https://doi.org/10.17072/223-1838-2021-2-154-164>.

12. Шеин А.Б., Кичигин В.И. Кинетика реакции выделения водорода на CeM<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>-электродах (M = Fe, Co, Ni) в щелочных растворах // *Вестник Пермского университета. Серия «Химия»*. 2022. Т. 12, № 3. С. 170–185. <https://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-3-170-185>.

13. Lasia A. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*. Springer, 2014.

14. Ионова Г.В., Вохмин В.Г., Спицын В.И. Закономерности изменения свойств лантанидов и актинидов. М.: Наука, 1990. 240 с.

15. Atwood D.A. (Ed.). *The Rare Earth Elements: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons Ltd, 2012.

### Информация об авторах

**Владимир Иванович Кичигин**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник. [kichigin@psu.ru](mailto:kichigin@psu.ru), <https://orcid.org/0000-0002-4668-0756>.

**Анатолий Борисович Шеин**, доктор химических наук, профессор кафедры физической химии. Пермский государственный национальный исследовательский университет (614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15), [ashein@psu.ru](mailto:ashein@psu.ru), <https://orcid.org/0000-0002-2102-0436>.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Поступила 23 мая 2023 г.; принята к публикации 30 мая 2023 г.

## References

1. Gao, W., Wen, D., Ho, J.C., and Qu, Y. (2019), “Incorporation of rare earth elements with transition metal-based materials for electrocatalysis: a review for recent progress”, *Materials Today Chemistry*, vol. 12, pp. 266–281.
2. Wang, X., Tang, Y., Lee, J.-M., and Fu G. (2022), “Recent advances in rare-earth-based materials for electrocatalysis”, *Chem Catalysis*, vol. 2, pp. 1–42.
3. Gao, W., Yan, M., Cheung, H.-Y., Xia, Zh., Zhou X., Qin, Y., Wong Ch.-Yu., Ho J.C., Chang, Ch.-R., and Qu Y. (2017) “Modulating electronic structure of CoPelectrocatalysts towards enhanced hydrogen evolution by Ce chemical doping in both acidic and basic media”, *Nano Energy*, vol. 38, pp. 290–296.
4. Rosalbino, F., Borzone, G., Angelini, E., and Raggio R. (2003) “Hydrogen evolution reaction on Ni-RE (RE = rare earth) crystalline alloys”, *Electrochimica Acta*, vol. 48, no. 25-26, pp. 3939–3944.
5. Subramania, A., Priya, A.R.S., and Muralidharan, V.S. (2007) “Electrocatalytic behaviour of nickel-cerium alloy deposits”, *Portugaliae Electrochimica Acta*, vol. 25, pp. 481–488.
6. Rosalbino, F., Macciò, D., Angelini, E., Saccone, A., and Delfino, S. (2005) “Electrocatalytic properties of Fe-R (R = rare earth metal) crystalline alloys as hydrogen electrodes in alkaline water electrolysis”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 403, pp. 275–282.
7. Rosalbino, F., Delsante, S., Borzone, G., and Angelini, E. (2008) “Electrocatalytic behaviour of Co-Ni-R (R = rare earth metal) crystalline alloys as electrode materials for hydrogen evolution reaction in alkaline medium”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 6696–6703.
8. Petrii, O.A., Semenenko, K.N., Korobov, I.I., Vasina, S.Ya., Kovrigina, I.V., and Burnasheva, V.V. (1987) “Investigation of materials based on intermetallic compounds of the CeNi<sub>3</sub>-CeCo<sub>3</sub> system and a polymeric binding material”, *Journal of the Less-Common Metals*, vol. 136, pp. 121–134.
9. Kichigin, V.I. and Shein, A.B. (2016) “The kinetics of cathodic hydrogen evolution on CeCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> electrode in alkaline solution. The role of surface and bulk diffusion of atomic hydrogen”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, no. 3, pp. 6–19 (in Russ.).
10. Kichigin, V.I. and Shein, A.B. (2018), “An electrochemical study of the hydrogen evolution reaction at YNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> and LaNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> electrodes in alkaline solution”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 830–831, pp. 72–79.
11. Kichigin, V.I. (2021) “On the extrema on the potential dependence of the charge transfer resistance in the hydrogen evolution reaction”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 11, no. 2, pp. 154–163 (In Russ.).
12. Shein, A.B. and Kichigin, V.I. (2022) “The kinetics of the hydrogen evolution reaction on CeM<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> (M = Fe, Co, Ni) electrodes in alkaline solutions”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 12, no. 3, pp. 170–185 (In Russ.).
13. Lasia, A. (2014), *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, Springer.
14. Ionova, G.V., Vokhmin, V.G. and Spitsyn, V.I. (1990) *Zakonomernosti izmeneniya svoystv lantanidov i aktinidov* [Trends in the properties of lanthanides and actinides]. Nauka, Moscow (In Russ.).



15. Atwood D.A. (Ed.) (2012), *The Rare Earth Elements: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons Ltd.

#### **Information about the authors**

**Vladimir I. Kichigin**, Candidate of Chemistry Sciences, kichigin@psu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4668-0756>.

**Anatoly B. Shein**, Doctor of Chemistry Sciences, Professor, Department of Physical Chemistry, Perm State University (15, Bukirev st., Perm, Russia, 614990), ashein@psu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2102-0436>.

#### **Conflicts of interests**

The authors declare no conflicts of interests.

*Submitted 23 May 2023; accepted 30 May 2023*