

УДК 541.138.3

DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-316-324

В.И. Кичигин, А.Б. Шеин

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

### ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ КРИТЕРИИ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА В МЕТОДЕ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

*В качестве критериев механизма выделения водорода рассмотрены временная константа  $\tau = R_2 C_2$  и произведения сопротивлений  $R_1$  и  $R_2$  на плотность тока  $i$  ( $R_1$ ,  $R_2$  и  $C_2$  – параметры фарадеевского импеданса). Установлено, что значения  $d \lg \tau / d \eta$  ( $\eta$  – перенапряжение) почти не зависят от природы лимитирующей стадии в маршруте разряд – электрохимическая десорбция, но существенно зависят от природы замедленной стадии в маршруте разряд – рекомбинация. Возможности различения механизмов выделения водорода в пределах маршрута разряд – электрохимическая десорбция при использовании  $iR_1$  и  $iR_2$  выше, чем при анализе  $\tau$ . Кратко обсуждается влияние реакции абсорбции водорода на зависимости  $\tau$ ,  $iR_1$ ,  $iR_2$  от перенапряжения. Рассмотрены экспериментальные зависимости  $iR_1$  и  $iR_2$  от потенциала  $\text{Co}_2\text{Si}$ - и  $\text{CoSi}_2$ -электродов в 1 М КОН.*

**Ключевые слова:** реакция выделения водорода; механизм; критерий; электрохимический импеданс

V.I. Kichigin, A.B. Shein

Perm State University, Perm, Russia

### ADDITIONAL CRITERIA FOR THE MECHANISM OF HYDROGEN EVOLUTION REACTION IN THE IMPEDANCE SPECTROSCOPY METHOD

*The time constant  $\tau = R_2 C_2$  and the products of resistances  $R_1$  and  $R_2$  by current density  $i$  ( $R_1$ ,  $R_2$ ,  $C_2$  are the Faradaic impedance parameters) are discussed as criteria for the hydrogen evolution mechanisms. The values of  $d \log \tau / d \eta$  ( $\eta$  is the overvoltage) do not depend on the nature of rate-limiting step in discharge – electrochemical desorption route, but essentially depend on the nature of slow step in discharge – chemical combination route. Possibilities to distinguish between hydrogen evolution mechanisms within the limits of the discharge – electrochemical desorption route are more considerable when using  $iR_1$  and  $iR_2$  than analyzing  $\tau$ . The influence of the hydrogen absorption reaction on the dependences of  $\tau$ ,  $iR_1$  and  $iR_2$  on  $\eta$  is briefly discussed. Experimental  $iR_1$  and  $iR_2$  data for  $\text{Co}_2\text{Si}$  and  $\text{CoSi}_2$  electrodes in 1 M KOH are considered.*

**Keywords:** hydrogen evolution reaction; mechanism; criterion; electrochemical impedance

## Введение

В работе [1] предложены некоторые критерии механизмов реакции выделения водорода (РВВ), используемые в методе спектроскопии электрохимического импеданса. На основании измерений и анализа спектров импеданса при ряде перенапряжений  $\eta$  и концентраций  $c$  ионов водорода (в кислых растворах) или  $\text{OH}^-$ -ионов (в щелочных средах) определяются шесть производных  $-(\partial \lg X / \partial \eta)_c$  и  $(\partial \lg X / \partial \lg c)_\eta$  от параметров  $X$  ( $X = R_1, R_2, C_2$ ) фарадеевского импеданса в эквивалентной электрической схеме А (рис. 1) для электрода, на котором протекает РВВ. Сравнение значений производных, полученных на основании опытных данных, с теоретически предсказываемыми для различных механизмов РВВ значениями позволяет делать обоснованные выводы о механизме изучаемого процесса, а также о типе изотермы адсорбции  $\text{H}_{\text{адс}}$ . По величинам отрезков, отсекаемых прямолинейными участками  $\lg X, \eta$ -зависимостей на оси ординат при равновесном потенциале водородного электрода, можно определить значения констант скорости  $k_i^0$  стадий РВВ при  $\eta = 0$ . Использование указанных критериев расширяет возможности метода, но не всегда дает однозначные выводы о механизме РВВ. В данной статье рассматриваются некоторые дополнительные критерии механизма РВВ, использующие импедансные данные. В числе этих критериев обсуждаются: 1) временная константа  $\tau = R_2 C_2$ , связанная с релаксацией адсорбции атомарного водорода при наложении переменного потенциала; 2) произведения сопротивлений  $R_1$  и  $R_2$  на стационарную плотность тока  $i$ .

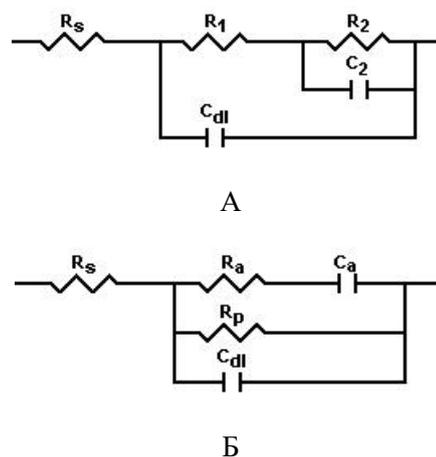


Рис. 1. Эквивалентные электрические схемы.  $R_s$  – сопротивление раствора,  $C_{dl}$  – емкость двойного электрического слоя

## Результаты и обсуждение

### Временная константа $R_2 C_2$

Выражение коэффициента  $\partial \lg \tau / \partial \eta$  несложно получить из ранее приведенных [1] выражений для  $\partial \lg R_2 / \partial \eta$  и  $\partial \lg C_2 / \partial \eta$ :

$$\left( \frac{\partial \lg \tau}{\partial \eta} \right)_c = \left( \frac{\partial \lg R_2}{\partial \eta} \right)_c + \left( \frac{\partial \lg C_2}{\partial \eta} \right)_c \quad (1)$$

Однако непосредственное представление импедансных данных в координатах  $\lg \tau - \eta$  иногда может быть более информативным, чем отдельные графики в координатах  $\lg R_2 - \eta$  и  $\lg C_2 - \eta$ .

В таблице 1 даны выражения  $\tau$  для различных механизмов РВВ в случае, когда адсорбция атомарного водорода описывается уравнением изотермы Ленгмюра. В таблице:  $k_1$  и  $k_2$  – константы скорости стадий разряда и электрохимической десорбции, соответственно, в прямом направлении;  $k_{-1}$  и  $k_{-2}$  – константы скорости стадий разряда и электрохимической десорбции, соответственно, в обратном направлении;  $k_3$  – константа скорости стадии рекомбинации в прямом направлении;  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  – коэффициенты переноса стадий разряда и

электрохимической десорбции соответственно;  $q_1$  – заряд, необходимый для образования монослоя адсорбированного водорода. Для различных соотношений констант скорости стадий в рамках механизма разряд – электро-

химическая десорбция зависимость  $\lg \tau$  от  $\eta$  почти одинакова (табл. 1). Поскольку коэффициенты переноса  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  обычно близки к 0,5, производная  $\partial \lg \tau / \partial \eta$  для механизмов Ia – Ie (табл. 1) близка к 8,5 (при 25°C).

Таблица 1

**Выражения для  $\tau$  и производной  $\partial \lg \tau / \partial \eta$**

Механизм РВВ	Выражение $\tau = R_2 C_2$	$(\partial \lg \tau / \partial \eta)_c$
I. Разряд – электрохимическая десорбция		
Ia. Квазиравновесная стадия разряда, $k_{-1} \gg k_1, k_2$	$\frac{q_1}{F} \frac{1}{2(1+\alpha_2)} \frac{1}{k_2}$	$\frac{\alpha_2 F}{2,3RT}$
Iб. Необратимые стадии, лимитирующая стадия – электрохимическая десорбция, $k_1 \gg k_{-1}, k_2 \gg k_{-2}, k_1 \gg k_2, \alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$	$\frac{q_1}{F} \frac{1}{k_1}$	$\frac{\alpha_1 F}{2,3RT}$
Iс. Необратимые стадии, лимитирующая стадия – разряд, $k_1 \gg k_{-1}, k_2 \gg k_{-2}, k_1 \ll k_2, \alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$	$\frac{q_1}{F} \frac{1}{k_2}$	$\frac{\alpha_2 F}{2,3RT}$
Id. Необратимые стадии, лимитирующая стадия – электрохимическая десорбция, $\alpha_1 \neq \alpha_2$	$\frac{q_1}{F} \frac{(\alpha_1 + \alpha_2)}{2\alpha_2} \frac{1}{k_1}$	$\frac{\alpha_1 F}{2,3RT}$
Ie. Необратимые стадии, лимитирующая стадия – разряд, $\alpha_1 \neq \alpha_2$	$\frac{q_1}{F} \frac{(\alpha_1 + \alpha_2)}{2\alpha_1} \frac{1}{k_2}$	$\frac{\alpha_2 F}{2,3RT}$
II. Разряд – рекомбинация		
IIa. Квазиравновесная стадия разряда, $k_{-1} \gg k_1, k_3$	$\frac{q_1}{F} \frac{k_{-1}}{4k_1 k_3}$	$\frac{F}{2,3RT}$
IIб. Лимитирующая стадия – рекомбинация, область предельного тока	$\frac{q_1}{F} \frac{1}{2k_3}$	0
IIс. Лимитирующая стадия – разряд	$\frac{q_1}{F} \frac{1}{\sqrt{8k_1 k_3}}$	$\frac{\alpha_1 F}{2 \cdot 2,3RT}$

Для маршрута разряд – рекомбинация  $\partial \lg \tau / \partial \eta$  принимает более специфичные значения. Поэтому производная  $\partial \lg \tau / \partial \eta$  может быть более полезной при различении маршрутов разряд – электрохимическая десорбция и разряд – рекомбинация.

На рис. 2 (кривая 1) приведена расчетная зависимость  $\lg \tau$  от  $\eta$  для механизма разряд – электрохимическая десорбция. Прямолинейный участок, экстраполирующийся в точку *a*, отвечает механизму Ia, а прямолинейный уча-

сток, экстраполирующийся в точку  $b$ , – механизму Ib. Наклоны обоих участков одинаковы.

В случае необратимых стадий в механизме разряд – электрохимическая десорбция величина  $\tau$  – обратно пропорциональна константе скорости более быстрой стадии, тогда как сопротивление переноса заряда  $R_1$  обратно пропорционально константе скорости лимитирующей стадии [1].

Свойства временной константы  $\tau' = R_a C_a$  для тождественной эквивалентной схемы Б (рис. 1) ранее обсуждались в [2]. В случае механизма разряд – электрохимическая десорбция величина  $\tau'$  также обратно пропорциональна константе скорости  $k_1$  (при меньших перенапряжениях) или константе скорости  $k_2$  (при более высоких  $\eta$ ). В целом, выражения для  $\tau'$  несколько проще выражений для  $\tau$ ; в частности, для механизмов Id и Ie (табл. 1) в  $\tau'$  не входят коэффициенты переноса  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ .

Величина  $\partial \lg \tau / \partial \eta$  может быть критерием при обнаружении влияния реакции абсорбции водорода (РАВ) на кинетику РВВ [3]. Пример расчетного графика для процесса РВВ + РАВ (кинетический контроль РАВ) приведен на рис. 2 (кривая 2). В присутствии РАВ наблюдаются значительные отклонения от  $\lg \tau, \eta$ -зависимости, полученной в отсутствие РАВ, в области невысоких перенапряжений. При достаточно больших значениях константы скорости  $k_a$  реакции абсорбции водорода значения временной константы в области невысоких  $\eta$  стремятся к постоянному значению  $\tau_1$ . По этому значению можно оценить величину  $k_a = q_1 / (F \tau_1)$ .

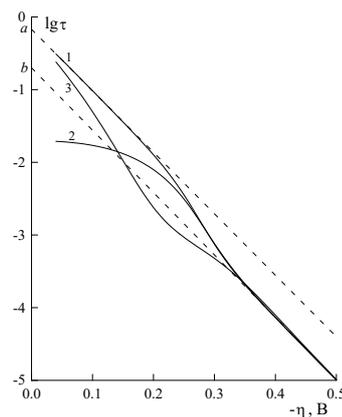


Рис. 2. Расчетные зависимости  $\lg \tau$  от  $\eta$ .

Кинетические параметры:  $k_1^0 = 10^{-8}$ ,  $k_{-1}^0 = 10^{-4}$ ,  $k_2^0 = 10^{-9}$ ,  $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,5$ . Значения  $k_a$ : 1,3 – 0, 2 –  $10^{-7}$ . Значения  $k_3$ : 1,2 – 0; 3 –  $10^{-6}$ .

Все константы скорости – в моль/см<sup>2</sup>·с

Если параллельно с процессом разряд – электрохимическая десорбция происходит удаление адсорбированного водорода по реакции рекомбинации, то характер  $\lg \tau, \eta$ -кривой (рис. 2, кривая 3) существенно отличается от  $\lg \tau, \eta$ -кривой для случая, когда параллельно с процессом разряд – электрохимическая десорбция происходит удаление атомарного водорода путем абсорбции  $H_{адс}$  в приповерхностном слое металла (рис. 2, кривая 2). Для двухмаршрутного механизма РВВ (разряд – электрохимическая десорбция и разряд – рекомбинация) при средних  $\eta$  наблюдается уменьшение наклона  $\partial \lg \tau / \partial \eta$  (до  $4,2 \text{ В}^{-1}$  в пределе значительных  $k_3$ ), но участок постоянных значений  $\tau$  отсутствует; при меньших  $\eta$  наклон  $\partial \lg \tau / \partial \eta$  снова существенно возрастает. Таким образом, почти постоянные значения  $\tau$  при небольших перенапряжениях могут служить признаком наличия стадии абсорбции водорода (при протекании РВВ через стадии разряда и электрохимической десорбции).

Отметим также, что временная константа  $\tau = R_2 C_2$  входит в соотношение для расчета степени заполнения  $\theta$  поверхности электрода атомарным водородом [4].

### Произведения $iR_1$ и $iR_2$

В литературе описано использование произведения сопротивления переноса заряда  $R_t = (\partial E / \partial I)_\theta$  на стационарную силу тока  $I$  при исследовании механизма анодных процессов (активное растворение, пассивация) [5–7]. Отмечено, что определение величины  $R_t I$  позволяет обнаружить различные маршруты реакции в механизме суммарного процесса. Применение произведений  $R_1 (= R_t)$  и  $R_2$  на плотность тока для анализа механизма РВВ ранее не рассматривалось.

Если адсорбция атомарного водорода на электроде описывается уравнением изотермы Ленгмюра, то для механизма разряд – электро-

химическая десорбция плотность тока можно записать в виде:

$$i / F = k_1(1-\theta) - k_{-1}\theta + k_2\theta - k_{-2}(1-\theta) = \frac{2(k_1k_2 - k_{-1}k_{-2})}{k_1 + k_{-1} + k_2 + k_{-2}} \quad (2)$$

При квазиравновесной стадии разряда

$$i / F \approx \frac{2k_1k_2}{k_{-1}} = \frac{2k_1^0k_2^0}{k_{-1}^0} e^{-(1+\alpha_2)F\eta/RT}, \quad (3)$$

где  $k_i^0$  – константы скорости при  $\eta = 0$ .

Используя выражения для  $R_1$  и  $R_2$ , приведенные в [1], в этом случае получаем:

$$R_1 i = \frac{2RT}{F} \frac{k_2}{k_{-1}} = \frac{2RT}{F} \frac{k_2^0}{k_{-1}^0} e^{-(1+\alpha_2-\alpha_1)F\eta/RT}, \quad (4)$$

$$R_2 i = \frac{RT}{(1+\alpha_2)F}. \quad (5)$$

Аналогично можно получить выражения произведений  $iR_1$  и  $iR_2$  для других механизмов РВВ. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Выражения для  $iR_1$  и  $iR_2$ . Маршрут разряд – электрохимическая десорбция, изотерма адсорбции Ленгмюра**

Механизм РВВ	$iR_1$	$iR_2$
Иа. Квазиравновесная стадия разряда, $k_{-1} \gg k_1, k_2$	$\frac{2RT}{F} \frac{k_2^0}{k_{-1}^0} e^{-(1+\alpha_2-\alpha_1)F\eta/RT}$	$\frac{RT}{(1+\alpha_2)F}$
Иб. Необратимые стадии, лимитирующая стадия – электрохимическая десорбция, $k_1 \gg k_{-1}, k_2 \gg k_{-2}, k_1 \gg k_2, \alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$	$\frac{RT}{\alpha F}$	$\frac{RT}{2\alpha^2 F} \frac{k_{-1}^0}{k_2^0} e^{F\eta/RT}$
Ис. Необратимые стадии, лимитирующая стадия – разряд, $k_1 \gg k_{-1}, k_2 \gg k_{-2}, k_1 \ll k_2, \alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$	$\frac{RT}{\alpha F}$	$-\frac{RT}{2\alpha^2 F} \frac{k_{-1}^0}{k_2^0} e^{F\eta/RT}$
Ид. Необратимые стадии, лимитирующая стадия – электрохимическая десорбция, $\alpha_1 \neq \alpha_2$	$\frac{2RT}{(\alpha_1 + \alpha_2)F}$	$\frac{RT}{F} \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\alpha_2(\alpha_1 + \alpha_2)}$
Ие. Необратимые стадии, лимитирующая стадия – разряд, $\alpha_1 \neq \alpha_2$	$\frac{2RT}{(\alpha_1 + \alpha_2)F}$	$\frac{RT}{F} \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{\alpha_1(\alpha_1 + \alpha_2)}$

Как следует из табл. 2, для механизма Ia произведение  $iR_1$  зависит от перенапряжения, причем  $iR_1$  увеличивается при повышении катодной поляризации; произведение  $iR_2$  для данного механизма не зависит от  $\eta$ . Для механизмов Ib и Ic, напротив, произведение  $iR_1$  не зависит от  $\eta$ , а величина  $|iR_2|$  уменьшается при повышении катодной поляризации. Для механизмов Id и Ie оба произведения  $iR_1$  и  $iR_2$  являются независимыми от потенциала электрода. Таким образом, анализ зависимостей  $iR_1$  и  $iR_2$  от перенапряжения (или от потенциала электрода  $E$ ) дает определенные возможности различения механизмов РВВ в пределах маршрута разряд – электрохимическая десорбция.

Анализ зависимостей  $iR_1$  и  $iR_2$  от  $E$  был применен к импедансным данным, полученным ранее для РВВ на силицидах кобальта в щелочном растворе [8]. На рис. 3 приведены результаты для  $\text{CoSi}_2$ -электрода в 1 М КОН (значения потенциала – относительно н.в.э.). Для  $\text{CoSi}_2$  данные были получены лишь в сравнительно узком интервале потенциалов электрода. В работе [8] для этого электрода на основании критериев, предложенных в [1], были сделаны следующие выводы: адсорбция  $\text{H}_{\text{адс}}$  описывается уравнением изотермы Ленгмюра, РВВ протекает по механизму разряд – электрохимическая десорбция при необратимых обеих стадиях, электрохимическая десорбция является скоростью-определяющей стадией,  $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$ . Если эти выводы верны, должна наблюдаться независимость  $iR_1$  от  $E$ , а произведение  $iR_2$  должно уменьшаться при понижении  $E$ , причем  $d\lg(iR_2)/dE = F/(2,3RT) = 16,9 \text{ В}^{-1}$  при  $25^\circ\text{C}$  (табл. 2). Экспериментальное

значение  $d\lg(iR_2)/dE = 16,5 \text{ В}^{-1}$  (рис. 3) хорошо согласуется с теоретическим значением. Величина  $iR_1$  не является строго постоянной, но наклон  $d\lg(iR_1)/dE$  очень мал (рис. 3). Таким образом, выводы из зависимостей  $iR_1$  и  $iR_2$  от  $E$  для  $\text{CoSi}_2$ -электрода удовлетворительно согласуются с выводами, сделанными в [8].

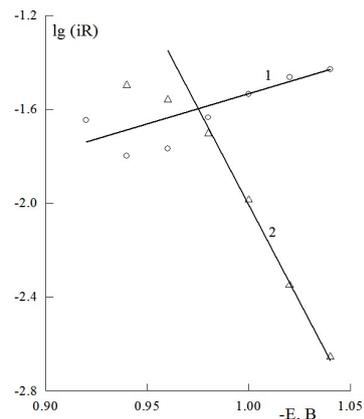


Рис. 3. Зависимости  $\lg(iR_1)$  (1) и  $\lg(iR_2)$  (2) от потенциала  $\text{CoSi}_2$ -электрода в 1 М КОН.

Произведения  $iR$  – в вольтах

На рис. 4 приведены результаты для  $\text{Co}_2\text{Si}$ -электрода в 1 М КОН. В работе [8] для этого электрода на основании критериев, предложенных в [1], были сделаны следующие выводы: адсорбция  $\text{H}_{\text{адс}}$  описывается уравнением изотермы Ленгмюра, РВВ протекает по механизму разряд – электрохимическая десорбция, электрохимическая десорбция является лимитирующей стадией, при  $E < -1,15 \text{ В}$  обе стадии необратимы,  $\alpha_1 \neq \alpha_2$ . На рис. 4 при  $E < -1,15 \text{ В}$  (область необратимости стадий) произведения  $iR_1$  и  $iR_2$  почти не зависят от  $E$ , что согласуется с механизмом Id, предполагаемым в [8] при этих  $E$ . При более высоких потенциалах электрода, по-видимому, начинается постепенный переход к квазиравновесной стадии разряда (механизм Ia).

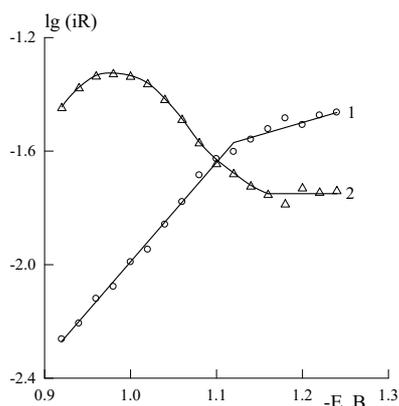


Рис. 4. Зависимости  $\lg(iR_1)$  (1) и  $\lg(iR_2)$  (2) от потенциала  $\text{Co}_2\text{Si}$ -электрода в 1 М КОН. Произведения  $iR$  – в вольтах

Численные расчеты зависимостей  $iR_1$  и  $iR_2$  от перенапряжения для механизма разряд – электрохимическая десорбция показали (рис. 5), что в переходной области (от механизма  $\text{Id}$  к механизму  $\text{Ia}$ ) при заметно различающихся  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  произведение  $iR_2$  проходит через максимум, прежде чем принять значение  $RT/(1 + \alpha_2)F$ , указанное в табл. 2. Наличие максимума на  $\lg(iR_2), \eta$ -кривой согласуется с экспериментальными результатами (рис. 4). Если в отводе  $\text{H}_{\text{адс}}$  с поверхности электрода не участвуют иные стадии, кроме электрохимической десорбции, то произведения  $iR_1$  и  $iR_2$  в области более высоких  $|\eta|$  выходят на постоянные значения примерно при одном и том же перенапряжении (рис. 5, кривые 1 и 2). Если же в удалении  $\text{H}_{\text{адс}}$  параллельно с электрохимической десорбцией участвует, например, реакция абсорбции водорода, то произведение  $iR_2$  выходит на постоянное значение при существенно более низком потенциале по сравнению с произведением  $iR_1$  (рис. 5, кривые 1' и 2'). Аналогичный результат был получен для слу-

чая, когда параллельно с электрохимической десорбцией протекает реакция рекомбинации.

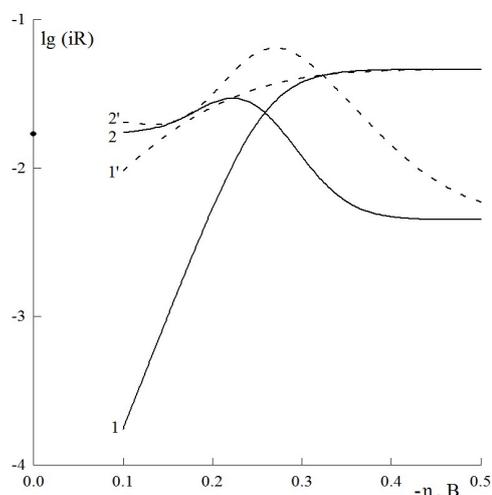


Рис. 5. Расчетные зависимости  $\lg(iR_1)$  (1, 1') и  $\lg(iR_2)$  (2, 2') от перенапряжения для механизма разряд –

электрохимическая десорбция в отсутствие РАВ и при наличии РАВ. Кинетические параметры:  $k_1^0 = 10^{-9}$ ,  $k_{-1}^0 = 10^{-6}$ ,  $k_2^0 = 10^{-10}$ ,  $\alpha_1 = 0,6$ ,  $\alpha_2 = 0,5$ . Значения  $k_a$ : 1,2 – 0, 1', 2' –  $10^{-7}$ . Все константы скорости – в моль/см<sup>2</sup>·с;  $iR$  – в вольтах. Точкой отмечено значение  $\lg[RT/(1 + \alpha_2)F]$

Экспериментальные величины  $iR_1$  и  $iR_2$  выходят на постоянные значения при повышении катодной поляризации примерно при одинаковом  $E$  (рис. 4), то есть можно было бы предположить, что вклад реакций, отличных от электрохимической десорбции, в удаление  $\text{H}_{\text{адс}}$  пренебрежимо мал. С другой стороны, следует отметить, что экспериментальный наклон  $d\lg(iR_1)/dE$  в области невысоких поляризаций значительно меньше теоретического наклона для механизма  $\text{Ia}$ . Возможно, на  $\text{Co}_2\text{Si}$ -электроде реализуется механизм разряд – электрохимическая десорбция, но при наличии некоторых дополнительных факторов (не пренебрежимо малое влияние РАВ; влияние рых-

лого оксидного слоя  $\text{SiO}_x$ , который может существовать в катодной области, и др.).

Таким образом, анализ зависимостей  $iR_1$  и  $iR_2$  от потенциала  $\text{Co}_2\text{Si}$ -электрода в целом согласуется с выводами о механизме РВВ, сделанными в [8], но при этом обнаруживаются некоторые особенности, не отмеченные в [8].

### Заключение

Значения  $\partial \lg \tau / \partial \eta$  почти одинаковы для различных соотношений констант скорости стадий в рамках маршрута разряд – электрохимическая десорбция. Для маршрута разряд – рекомбинация  $\partial \lg \tau / \partial \eta$  имеет существенно отличающиеся значения; кроме того, для маршрута разряд – рекомбинация  $\partial \lg \tau / \partial \eta$  зависит от природы лимитирующей стадии.

Анализ зависимостей  $iR_1$  и  $iR_2$  от перенапряжения (или от потенциала электрода  $E$ ) позволяет с большей определенностью различать механизмы РВВ в пределах маршрута разряд – электрохимическая десорбция по сравнению с анализом временной константы  $\tau = R_2 C_2$ .

### Библиографический список

1. Kichigin V.I., Shein A.B. Diagnostic criteria for hydrogen evolution mechanisms in electrochemical impedance spectroscopy // *Electrochimica Acta*. 2014. Vol. 138. P. 325–333.
2. Новосельский И.М., Гудина Н.Н. Расчет механизма и кинетики выделения водорода по данным импедансных измерений // *Электрохимия*. 1969. Т. 5, № 6. С. 670–676.
3. Кичигин В.И., Шейн А.Б., Шамсутдинов А.Ш. Кинетика реакции выделения водорода на моносилциде никеля в кислом и щелочном растворах // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2017. Т. 19, № 2. С. 222–231.

4. Кичигин В.И. Применение импедансного метода для определения степени заполнения поверхности катодов адсорбированным водородом // *Электрохимия*. 1987. Т.23, № 12. С. 1689–1692.
5. Caprani A., Epelboin I., Morel Ph. Valence de dissolution du titane en milieu sulfurique fluoré // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1973. Vol. 43, № 1. P. A2–A9.
6. Caprani A., Frayret J.P. Behaviour of titanium in concentrated hydrochloric acid: dissolution-passivation mechanism // *Electrochimica Acta*. 1979. Vol. 24, № 8. P. 835–842.
7. Frayret J.P., Caprani A. Anodic behaviour of titanium in acidic chloride containing media (HCl-NaCl). Influence of the constituents of the medium. – III. Analysis of the electrochemical impedance. General dissolution-passivation mechanism // *Electrochimica Acta*. 1982. Vol. 27, № 3. P. 391–399.
8. Kichigin V.I., Shein A.B. Kinetics and mechanism of hydrogen evolution reaction on cobalt silicides in alkaline solutions // *Electrochimica Acta*. 2015. Vol. 164. P. 260–266.

### References

1. Kichigin, V.I., and Shein, A.B. (2014), “Diagnostic criteria for hydrogen evolution mechanisms in electrochemical impedance spectroscopy”, *Electrochimica Acta*. Vol. 138, pp. 325–333.
2. Novoselsky, I.M., and Gudina, N.N. (1969), “Estimation of the mechanism and kinetics of hydrogen evolution from the impedance measurements”, *Elektrokhimiya*. Vol. 5, no. 6. pp. 670–676. (In Russ.).
3. Kichigin, V.I., Shein, A.B., and Shamsutdinov, A.Sh. (2017), “The kinetics of hydrogen evolution reaction on nickel silicide in acidic and alkaline solutions”, *Condensed Matter and Interfaces*. Vol. 19, no. 2. pp. 222–231. (In Russ.).
4. Kichigin, V.I. (1987), “Use of the impedance method for determining the coverage of cathode surfaces with adsorbed hydrogen”, *Elektrokhimiya*. Vol. 23, no. 12. pp. 1689–1692. (In Russ.).
5. Caprani, A., Epelboin, I. and Morel, Ph. (1973), “Valence de dissolution du titane en

- milieu sulfurique fluoré”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Vol. 43, no. 1. pp. A2–A9.
6. Caprani, A. and Frayret, J.P. (1979), “Behaviour of titanium in concentrated hydrochloric acid: dissolution-passivation mechanism”, *Electrochimica Acta*. Vol. 24, no. 8. pp. 835–842.
7. Frayret, J.P. and Caprani, A. (1982), “Anodic behaviour of titanium in acidic chloride containing media (HCl-NaCl). Influence of the constituents of the medium. – III. Analysis of the electrochemical impedance. General dissolution-passivation mechanism”, *Electrochimica Acta*. Vol. 27, no. 3. pp. 391–399.
8. Kichigin, V.I. and Shein, A.B. (2015), “Kinetics and mechanism of hydrogen evolution reaction on cobalt silicides in alkaline solutions” *Electrochimica Acta*. Vol. 164, pp. 260–266.

#### Об авторах

Кичигин Владимир Иванович,  
кандидат химических наук, старший научный  
сотрудник кафедры физической химии  
ФГБОУ ВО «Пермский государственный наци-  
ональный исследовательский университет»  
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.  
kichigin@psu.ru

Шейн Анатолий Борисович  
доктор химических наук, профессор, зав. ка-  
федрой физической химии  
ФГБОУ ВО «Пермский государственный наци-  
ональный исследовательский университет»  
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.  
ashein@psu.ru

#### About the authors

Kichigin Vladimir Ivanovich,  
candidate of chemistry, senior researcher of the  
Department of physical chemistry,  
Perm State University. 15, Bukireva st.,  
Perm, Russia, 614990.  
kichigin@psu.ru

Shein Anatoly Borisovich  
doctor of chemistry, professor, Head of the  
Department of physical chemistry,  
Perm State University. 15, Bukireva st.,  
Perm, Russia, 614990.  
ashein@psu.ru

#### Информация для цитирования

Кичигин В.И., Шейн А.Б. Дополнительные критерии механизма реакции выделения водорода в методе импедансной спектроскопии // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2018. Т. 8, вып. 3. С. 316–324. DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-316-324.

Kichigin V.I. Shein A.B. *Dopolnitelnye kriterii mekhanizma reaktsii vydeleniia vodo-roda v metode impedansnoi spektroskopii* [Additional criteria for the mechanism of hydrogen evolution reaction in the impedance spectroscopy method] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2018. Vol. 8. Issue 3. P. 316–324 (in Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-316-324.