

УДК 541.138.3

DOI: 10.17072/2223-1838-2016-3-6-19

В.И. Кичигин, А.Б. Шейн

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

**КИНЕТИКА КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА $CeCu_2Ge_2$ -ЭЛЕКТРОДЕ
В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ. ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ
И ОБЪЕМНОЙ ДИФФУЗИИ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА**

Обсуждается механизм катодного выделения водорода на $CeCu_2Ge_2$ в растворе 1 М KOH с учетом латеральных перемещений и абсорбции адсорбированных атомов водорода.

Ключевые слова: интерметаллическое соединение; реакция выделения водорода; поверхностная диффузия; абсорбция водорода; импеданс.

V.I. Kichigin, A.B. Shein

Perm State University, Perm, Russia

**THE KINETICS OF CATHODIC HYDROGEN EVOLUTION ON $CeCu_2Ge_2$ ELECTRODE
IN AKALINE SOLUTION.
THE ROLE OF SURFACE AND BULK DIFFUSION OF ATOMIC HYDROGEN**

The mechanism of cathodic hydrogen evolution on $CeCu_2Ge_2$ in 1 M KOH is discussed with account for lateral motion and absorption of adsorbed hydrogen atoms.

Keywords: intermetallic compound; hydrogen evolution reaction; surface diffusion; hydrogen absorption; impedance

Введение

В работе [1] была изучена кинетика реакции выделения водорода (РВВ) на CeCu_2Ge_2 -электроде в кислых и щелочных средах с использованием поляризационных и импедансных измерений. Было установлено, что поляризационные кривые CeCu_2Ge_2 как в кислых, так и в щелочных растворах имеют два тафельских участка: при малых плотностях тока $b_1 \approx 0,07$ В, при более высоких плотностях тока $b_2 = 0,14 - 0,15$ В. Для объяснения кинетики на первом тафельском участке были сделаны два предположения:

1) выделение водорода происходит по маршруту Фольмера – Тафеля при выполнении изоэтермы Темкина для $N_{\text{адс}}$ и адсорбция водорода является неактивированной; 2) выделение водорода происходит по механизму замедленной поверхностной диффузии атомарного водорода (для этого механизма теоретические значения тафельского наклона составляют 0,06 В [2] или 0,079 В [3], оба значения близки к экспериментальному $b_1 \approx 0,07$ В). Первый из двух предполагаемых механизмов РВВ на CeCu_2Ge_2 был отклонен [1] на основании импедансных данных. Второй механизм РВВ подтверждался результатами только поляризационных измерений, анализ спектров импеданса CeCu_2Ge_2 с учетом стадии поверхностной диффузии атомарного водорода в [1] не был проведен.

В работе [1] также использовалась эквивалентная схема Б (рис.1), учитывающая реакцию абсорбции водорода (РАВ) материалом электрода, так как эта схема значительно точнее описывала экспериментальные импедансные данные для CeCu_2Ge_2 -электрода по сравнению с эквивалентной схемой для РВВ без РАВ (рис.1, А). Однако не обсуждалась связь механизма РВВ + РАВ с результатами поляризационных

измерений и недостаточно обсуждалось влияние РАВ на зависимость параметров импеданса от потенциала электрода.

В работе [4] было показано, что в случае механизмов Фольмера – Гейровского и Фольмера – Тафеля при квазиравновесной реакции Фольмера протекание РАВ (с кинетическим или диффузионным контролем) приводит к увеличению b до 0,06 В. В области необратимых стадий РВВ для механизма Фольмера – Гейровского при наличии РАВ тафельский наклон равен примерно 0,12 В. Таким образом, два тафельских участка с наклонами $\sim 0,07$ и $0,14-0,15$ В для CeCu_2Ge_2 -электрода могут отвечать также механизму РВВ (реакции Фольмера и Гейровского, изотерма Ленгмюра для $N_{\text{адс}} + \text{РАВ}$ с квазиравновесной реакцией Фольмера при малых перенапряжениях и необратимых стадиях РВВ при достаточно высоких катодных перенапряжениях.

В наибольшей степени непригодность простой эквивалентной схемы А (рис.1) для количественного описания спектров импеданса CeCu_2Ge_2 -электрода проявилась в щелочных растворах [1]. Поэтому в данной статье анализируются результаты импедансных измерений, полученные в работе [1] в растворе КОН, с учетом стадии поверхностной диффузии атомарного водорода или реакции абсорбции водорода. При этом влияние РАВ на электродный импеданс рассматривается не только для ленгмюровской изотермы адсорбции водорода, как в [4], но и для изотермы Темкина.

Результаты и обсуждение

Фарадеевский адмиттанс РВВ с учетом стадии поверхностной диффузии атомов водорода рассматривался в [5] при следующих допущениях: удаление адсорбированного водорода $N_{\text{адс}}$ с по-

верхности электрода происходит параллельно путем электрохимической десорбции и рекомбинации; одна из стадий удаления $H_{адс}$ (электрохимическая десорбция) контролируется поверхностной диффузией атомов водорода к реакционным центрам; поверхностная диффузия рассматривается как полубесконечная одномерная диффузия (высокочастотное приближение); скоростями обратных реакций можно пренебречь. Используем эту же модель [5], несколько упростив ее допущением об одном маршруте РВВ – Фольмера – Гейровского; допущение о необратимости стадий может не выполняться. В этом случае получим следующую рациональную функцию для фарадеевской проводимости:

$$Y_F = \frac{s^2 A_1 + s^{3/2} A_2 + s A_3 + s^{1/2} A_4}{s^2 B_1 + s^{3/2} B_2 + s B_3 + s^{1/2} B_4 + B_0}, \quad (1)$$

где $s = j\omega$, j – мнимая единица, $\omega = 2\pi f$ – круговая частота переменного тока, f – частота пе-

ременного тока, $A_1 = (a_1 + a_2)q^2$, $A_2 = A_1 D^{1/2}$, $A_3 = q(a_1 b_2 - a_2 b_1)$, $A_4 = 2a_1 b_2 q D^{1/2}$, $B_1 = q^2$, $B_2 = q^2 D^{1/2}$, $B_3 = q(b_2 - b_1)$, $B_4 = b_2 q D^{1/2}$, $B_0 = -b_1 b_2$, $q = \Gamma_m F$ – заряд, необходимый для образования монослоя $H_{адс}$, D – коэффициент поверхностной диффузии атомов водорода, $a_j = (\partial i_j / \partial \eta)_\theta$, $b_j = (\partial i_j / \partial \theta)_\eta$, i_j – плотность тока для реакции Фольмера ($j = 1$) или Гейровского ($j = 2$), η – перенапряжение, θ – степень заполнения поверхности электрода атомарным водородом. Величина q , как и в [5], принимается одинаковой для части поверхности, на которой протекает разряд ионов водорода, и для реакционных центров, к которым происходит поверхностная диффузия, однако несложно получить выражение адмиттанса без такого допущения.

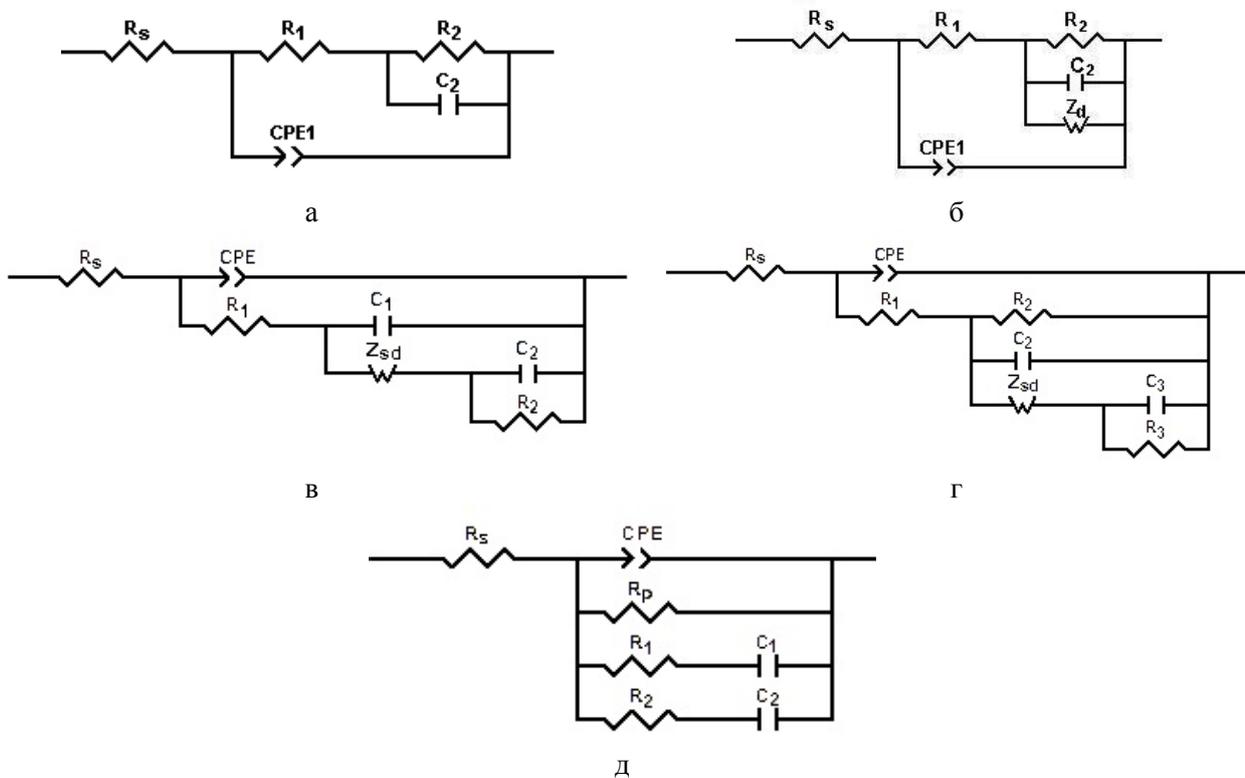


Рис.1. Эквивалентные электрические схемы: а – для РВВ; б – для РВВ + РАВ (диффузионный контроль РАВ); в – для РВВ при наличии стадии поверхностной диффузии (выделение водорода по механизму Фольмера – Гейровского); г – для РВВ при наличии стадии поверхностной диффузии (выделение водорода по двум маршрутам [5]); д – для трехстадийного процесса (2)–(4)

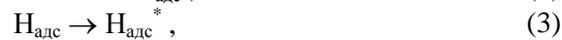
В отличие от [5] в выражении для Y_F отсутствуют величины, относящиеся к стадии рекомбинации, и свободный член A_0 в числителе выражения (1) равен нулю. С учетом сопротивления раствора R_s и двойнослойного импеданса, выражаемого элементом постоянной фазы СРЕ ($Z_{CPE} = A(j\omega)^{-p}$, A – коэффициент), соотношение (1) соответствует эквивалентной схеме В (рис.1); здесь Z_{sd} – импеданс поверхностной диффузии. Хотя в соотношении (1) используется диффузионный импеданс Варбурга, в эквивалентной схеме можно использовать импеданс конечной диффузии для более широкого диапазона частот.

При ненулевом свободном члене A_0 , как в модели [5], функция (1) отвечает эквивалентной схеме Г (рис.1). Отметим, что эквивалентная схема Г на рис.1 содержит на 2 элемента меньше, чем лестничная эквивалентная схема, приведенная в работе [5].

Более ранняя попытка синтеза эквивалентной схемы для РВВ с учетом стадии поверхностной диффузии, сделанная (без построения математической модели) в [6], привела к схеме, содержащей в фарадеевской ветви также три сопротивления, две емкости и диффузионный импеданс, как и схема Г (рис.1), однако порядок соединения элементов в электрической цепи существенно отличался от рис.1, Г.

В случае материалов, подобных $CeCu_2Ge_2$, латеральные перемещения адсорбированных атомов водорода могут быть очень короткими. Адсорбированный атом водорода может образоваться на поверхностном атоме А, на котором создаются более благоприятные условия для разряда иона водорода. Затем атом водорода может совершить перескок на ближайший атом другой природы В, на котором энергетически более выгодно протекание реакции Гейровского, то есть

удаление адсорбированного водорода с поверхности электрода. Указанное латеральное перемещение атома водорода связано с преодолением единственного энергетического барьера, и это перемещение следует рассматривать не как поверхностную диффузию, а как элементарную гетерогенную химическую стадию. Описанный процесс представим в виде последовательности стадий:



где $H_{адс}$ и $H_{адс}^*$ – атомы водорода, адсорбированные на двух разных типах адсорбционных центров. При лимитирующей стадии (3), являющейся химической реакцией первого порядка по $H_{адс}$, тафелевский наклон составит примерно 0,06 В (при малых заполнениях $H_{адс}$) [7], то есть механизм (2)–(4) также заслуживает рассмотрения как механизм, способный объяснить кинетику РВВ на $CeCu_2Ge_2$ -электроде в области с $b_1 \approx 0,07$ В.

Получим выражение фарадеевского адмиттанса для механизма (2)–(4). Обозначим через θ_1 и θ_2 степени заполнения поверхности частицами $H_{адс}$ и $H_{адс}^*$ соответственно, через v_p – скорость стадии (3). Тогда в соответствии с уравнениями (2)–(4)

$$i_1 = f_1(\eta, \theta_1), \quad (5)$$

$$v_p = f_p(\theta_1, \theta_2), \quad (6)$$

$$i_2 = f_2(\eta, \theta_2). \quad (7)$$

Зависимости (5)–(7) лучше выполняются при малых заполнениях θ_1 и θ_2 . При значительных заполнениях для i_1 и i_2 следовало бы записать $i_1 = f_1(\eta, \theta_1, \theta_2)$, $i_2 = f_2(\eta, \theta_1, \theta_2)$.

Малые изменения скоростей стадий при наложении малого синусоидального сигнала можно записать в виде

$$\delta i_1 = a_1 \delta \eta + b_1 \delta \theta_1, \quad (8)$$

$$\delta v_p = b_{p1} \delta \theta_1 + b_{p2} \delta \theta_2, \quad (9)$$

$$\delta i_2 = a_2 \delta \eta + b_2 \delta \theta_2. \quad (10)$$

Величины a_1, a_2, b_1, b_2 были определены ранее, а $b_{p1} = (\partial v_p / \partial \theta_1)_{\theta_2}, b_{p2} = (\partial v_p / \partial \theta_2)_{\theta_1}$.

Изменение общей плотности тока равно

$$\delta i = \delta i_1 + \delta i_2. \quad (11)$$

Фарадеевский адмиттанс равен

$$Y_F = \frac{\delta i}{\delta \eta} = (a_1 + a_2) + b_1 \frac{\delta \theta_1}{\delta \eta} + b_2 \frac{\delta \theta_2}{\delta \eta}. \quad (12)$$

Величины $\delta \theta_1 / \delta \eta$ и $\delta \theta_2 / \delta \eta$ находятся из уравнений материального баланса для $N_{\text{адс}}$ и $N_{\text{адс}}^*$, которые в методе комплексных амплитуд записываются в виде

$$j \omega q_1 \delta \theta_1 = \delta i_1 - F \delta v_p, \quad (13)$$

$$j \omega q_2 \delta \theta_2 = F \delta v_p - \delta i_2. \quad (14)$$

Здесь q_1 и q_2 – заряды, необходимые для образования предельно заполненных слоев $N_{\text{адс}}$ и $N_{\text{адс}}^*$.

Из (13), (14) и (8)–(10) получаем

$$(j \omega q_1 - b_1 + F b_{p1}) \frac{\delta \theta_1}{\delta \eta} + F b_{p2} \frac{\delta \theta_2}{\delta \eta} - a_1 = 0, \quad (15)$$

$$- F b_{p1} \frac{\delta \theta_1}{\delta \eta} + (j \omega q_2 + b_2 - F b_{p2}) \frac{\delta \theta_2}{\delta \eta} + a_2 = 0. \quad (16)$$

Решая систему уравнений (15) и (16), находим $\delta \theta_1 / \delta \eta$ и $\delta \theta_2 / \delta \eta$ и, подставляя их в (12), получаем выражение для фарадеевского адмиттанса

$$Y_F = \frac{s^2 D_2 + s D_1 + D_0}{s^2 E_2 + s E_1 + E_0}, \quad (17)$$

где $D_2 = q^2(a_1 + a_2)$, $D_1 = q[(a_1 b_2 - a_2 b_1) + (a_1 + a_2)(b_{p1} - b_{p2})]$, $D_0 = 2(a_1 b_2 b_{p1} + a_2 b_1 b_{p2})$, $E_2 = q^2$, $E_1 = q(b_2 - b_1 + b_{p1} - b_{p2})$, $E_0 = b_1 b_{p2} + b_2 b_{p1} - b_1 b_2$. Выражения коэффициентов в (17) приведены при $q_1 = q_2 = q$, хотя в общем q_1 и q_2 могут различаться; соответствующие выражения при $q_1 \neq q_2$ не сложно получить.

Уравнение (17) соответствует эквивалентной схеме Д (рис.1). Некоторые эквивалентные схемы для процесса из трех последовательных стадий переноса заряда с двумя адсорбированными интермедиатами приведены в [8]. В работе [8] получены эквивалентные схемы, тождественные схеме Д (рис.1), хотя для всех трех стадий принималось, что $i_k = f_k(\eta, \theta_1, \theta_2)$.

Далее обсуждается применимость эквивалентных электрических схем Б–Д для описания спектров импеданса CeCu_2Ge_2 -электрода в области потенциалов выделения водорода (преимущественно в области первого тафелевского участка с наклоном $b_1 \approx 0,07$ В) в щелочном растворе. При обработке данных использовалась программа ZView2 (Scribner Associates, Inc.). В минимизируемой целевой функции применялись статистические веса, равные обратной величине модуля импеданса при соответствующей частоте. В каждом случае обработку проводили с ряда различных начальных приближений для параметров эквивалентной схемы.

Как отмечено выше, эквивалентная схема А (рис.1) не позволяет количественно описать спектры импеданса CeCu_2Ge_2 -электрода в щелочных растворах [1]. В то же время эквивалентные схемы Б, В и Г дают расчетные спектры, которые очень близки к экспериментальным. На рис.2 приведен пример для эквивалентной схемы В. Эквивалентные схемы Б, В и Г примерно с одинаковой точностью описывают графики им-

педанса. Например, для $\text{CeCu}_2\text{Ge}_2/1\text{M KOH}$ при $E = -1,1$ В (здесь и далее – относительно с.в.э.) величина χ^2 равна $1,73 \cdot 10^{-5}$, $1,76 \cdot 10^{-5}$ и $1,50 \cdot 10^{-5}$

для эквивалентных схем Б, В и Г соответственно. Аналогично соотношение χ^2 при других потенциалах электрода.

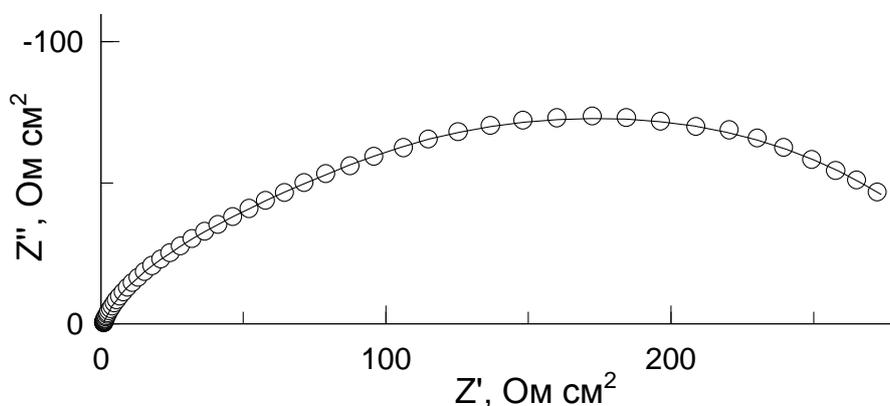


Рис.2. Точки – экспериментальный график Найквиста для CeCu_2Ge_2 -электрода в 1 М КОН при $E = -1,1$ В, сплошная линия – расчет для эквивалентной схемы В

Таким образом, по величине χ^2 не удастся решить вопрос о выборе адекватной модели из числа трех указанных эквивалентных схем. Поэтому рассмотрим другие факторы – величины параметров эквивалентных схем, относительные ошибки определения этих параметров, характер зависимости параметров от потенциала электрода и др.

Для области первого тафелевского участка величины параметров эквивалентной схемы В для CeCu_2Ge_2 -электрода в щелочном растворе приведены в табл.1. Здесь R_d , τ_d и p_d – параметры импеданса диффузии

$$Z_{sd} = R_d \frac{\text{th}(j\omega\tau_d)^{p_d}}{(j\omega\tau_d)^{p_d}}. \quad (18)$$

Можно отметить, что емкость C_2 изменяется нерегулярно с E и $C_2 \gg C_1$. Емкость C_1 , ве-

роятно, характеризует адсорбцию водорода на основной части поверхности, а емкость C_2 – на реакционных центрах [5], на которых происходит образование H_2 . Выполнение неравенства $C_2 \gg C_1$ может означать, что лимитирующей является не стадия поверхностной диффузии, а стадия удаления $\text{H}_{\text{адс}}$ с поверхности электрода, а в этом случае тафелевский наклон может быть значительно больше 0,06 В. Кроме того, использование эквивалентной схемы В дает значения параметра $p_d = 0,37-0,14$ (табл.1), которые представляются слишком низкими для диффузионного импеданса. Таким образом, имеются некоторые основания для исключения схемы В из рассмотрения, несмотря на хорошее согласие экспериментальных и расчетных графиков импеданса (рис.2).

Таблица 1

**Значения параметров фарадеевского импеданса в эквивалентной
схеме В для CeCu_2Ge_2 в 1 М КОН**

$-E$, В	R_1 , Ом·см ²	C_1 , мкФ/см ²	R_2 , Ом·см ²	C_2 , Ф/см ²	R_d , Ом·см ²	τ_d , с	p_d
1,06	62,3	274	48,6	0,116	405	4,8	0,369
1,08	62,2	274	31,2	0,059	333	4,1	0,351
1,10	59,4	270	12,5	0,336	230	3,0	0,325
1,12	57,3	322	3,83	0,060	134	2,3	0,284
1,14	51,6	497	2,8	0,128	58,2	0,9	0,270
1,16	40,8	1150	2,0	0,072	23,5	1,3	0,205
1,18	29,7	3610	1,1	0,104	9,8	17,4	0,137

Величины параметров эквивалентной схемы Г для CeCu_2Ge_2 -электрода в щелочном растворе приведены в табл.2.

Таблица 2

**Значения параметров фарадеевского импеданса в эквивалентной
схеме Г для CeCu_2Ge_2 в 1 М КОН**

$-E$, В	R_1 , Ом·см ²	R_2 , Ом·см ²	C_2 , мкФ/см ²	R_d , Ом·см ²	τ_d , с	p_d	R_3 , Ом·см ²	C_3 , мкФ/см ²
1,06	60,8	726	217	3360	92	0,52	14,2	277
1,08	59,5	470	215	3690	102	0,53	15,7	139
1,10	59,4	270	248	3620	101	0,54	17,3	101
1,12	58,4	137	348	3160	83	0,56	18,8	116
1,14	52,5	60,2	547	1565	41	0,57	12,8	240
1,16	40,9	23,2	1070	593	24	0,57	6,55	472
1,18	29,7	8,43	3000	182	18	0,55	2,55	1440

В пользу эквивалентной схемы Г говорят следующие факты: а) высокая точность описания экспериментальных спектров импеданса (рис.3); малые и практически не зависящие от потенциала значения $\chi^2 = (1,5-2) \cdot 10^{-5}$; б) отсутствие значительных различий между адсорбционными емкостями C_2 и C_3 , причем $C_2 > C_3$; в) близость величины p_d к 0,5 и примерное постоянство p_d при изменении потенциала электрода. Как аргумент против эквивалентной схемы Г можно было бы назвать довольно высокие значения τ_d (десятки секунд). Однако коэффициент поверхностной диффузии водорода, от которого зависит τ_d , на

различных металлах и сплавах различается на несколько порядков величины и существенно зависит от заполнения поверхности атомарным водородом [9–11]. На границе металл/газ величина D , рассчитанная по значениям предэкспоненциального множителя D_0 и энергии активации E_{diff} [9], при 298К изменяется от $7 \cdot 10^{-6}$ см²/с для Ni(100) до $1,7 \cdot 10^{-10}$ см²/с для W(110). Имеются данные, что в растворах электролитов $D = 1,49 \cdot 10^{-4}$ см²/с на Pt-электроде при 288К [12] и $D = 1,47 \cdot 10^{-3}$ см²/с на Au-электроде [13]. Весьма низкие значения имеет D на кремнии. Например, для Si(100) предэкспонента $D_0 = 7 \cdot 10^{-12}$ см²/с, а

$E_{diff} = 75$ кДж/моль [9], то есть при температуре 298К $D < 10^{-24}$ см²/с. Для германия также сообщается высокое значение $E_{diff} = 96$ кДж/моль [14]. В связи с недостатком сведений о коэффициентах поверхностной диффузии водорода на

составляющих интерметаллического соединения $CeCu_2Ge_2$ величина τ_d не может считаться решающим фактором при решении вопроса о пригодности/непригодности эквивалентной схемы.

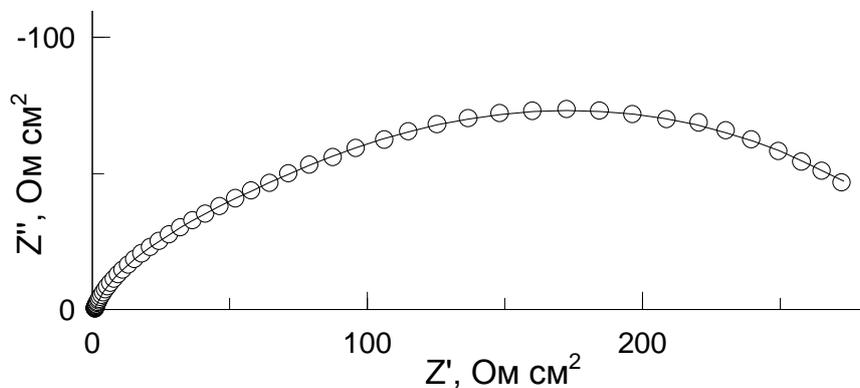


Рис.3. Точки – экспериментальный график Найквиста для $CeCu_2Ge_2$ -электрода в 1 М КОН при $E = -1,1$ В, сплошная линия – расчет для эквивалентной схемы Г

При использовании эквивалентной схемы Д (рис.1) в зависимости от начальных приближений наблюдали сходимость процесса минимизации целевой функции к двум решениям. В одном из них сопротивление R_1 имеет низкие и почти не изменяющиеся с потенциалом значения ~ 2 Ом·см², в другом – значительно более высокие $R_1 = 200\text{--}300$ Ом·см² (в интервале E от $-1,06$ до $-1,2$ В). Оба решения характеризуются малыми относительными погрешностями в значениях параметров эквивалентной схемы, однако точность описания спектров импеданса невысокая

(рис.4). Например, для $CeCu_2Ge_2$ -электрода в 1 М КОН при $E = -1,1$ В решение с малым R_1 дает $\chi^2 = 1,65 \cdot 10^{-4}$, решение с большим $R_1 - \chi^2 = 4,1 \cdot 10^{-4}$. Кроме того, при получении решения с малым R_1 сопротивление раствора имеет явно заниженные значения и параметр p в выражении двойнослойного СРЕ при малых катодных поляризациях принимает значения $< 0,5$, что не соответствует физическому смыслу данного элемента. По этим причинам для $CeCu_2Ge_2$ -электрода в щелочном растворе эквивалентную схему Д также следует исключить из рассмотрения.

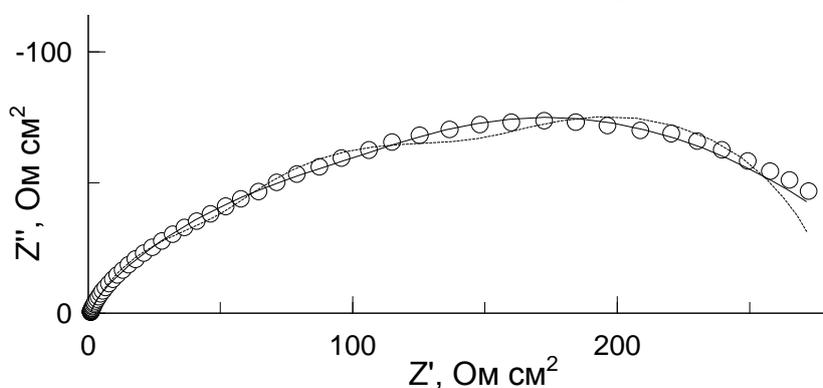


Рис.4. Точки – экспериментальный график Найквиста для $CeCu_2Ge_2$ -электрода в 1 М КОН при $E = -1,1$ В, линии – расчет для эквивалентной схемы Д: сплошная линия – решение с малым R_1 , штриховая линия – решение с большим R_1

Таким образом, из пяти эквивалентных электрических схем, приведенных на рис.1, только схемы Б и Г могут оказаться пригодными для описания импедансных данных для катодно поляризуемого CeCu_2Ge_2 -электрода в растворе КОН.

Зависимости $\lg R_2$ и $\lg C_2$ от E для эквивалентной схемы Г (рис.1) приведены на рис.5. Обе зависимости нелинейны; при $E \geq -1,1$ В емкость C_2 почти не изменяется с E (как и C_2 в эквивалент-

ной схеме Б [1]). Наклон $d \lg R_2 / dE$ постепенно увеличивается от 12 В^{-1} при наименьших изученных катодных поляризациях до 22 В^{-1} при $E = -1,16 - -1,18$ В. Нелинейность $\lg R_2, E$ -зависимости не согласуется с простыми механизмами РВВ [15]. Однако нельзя исключать, что, подобно тому, как абсорбция водорода влияет на коэффициенты $d \lg X / dE$ ($X = R_1, R_2, C_2$) [4], наличие стадии поверхностной диффузии может влиять на характер зависимостей X от E .

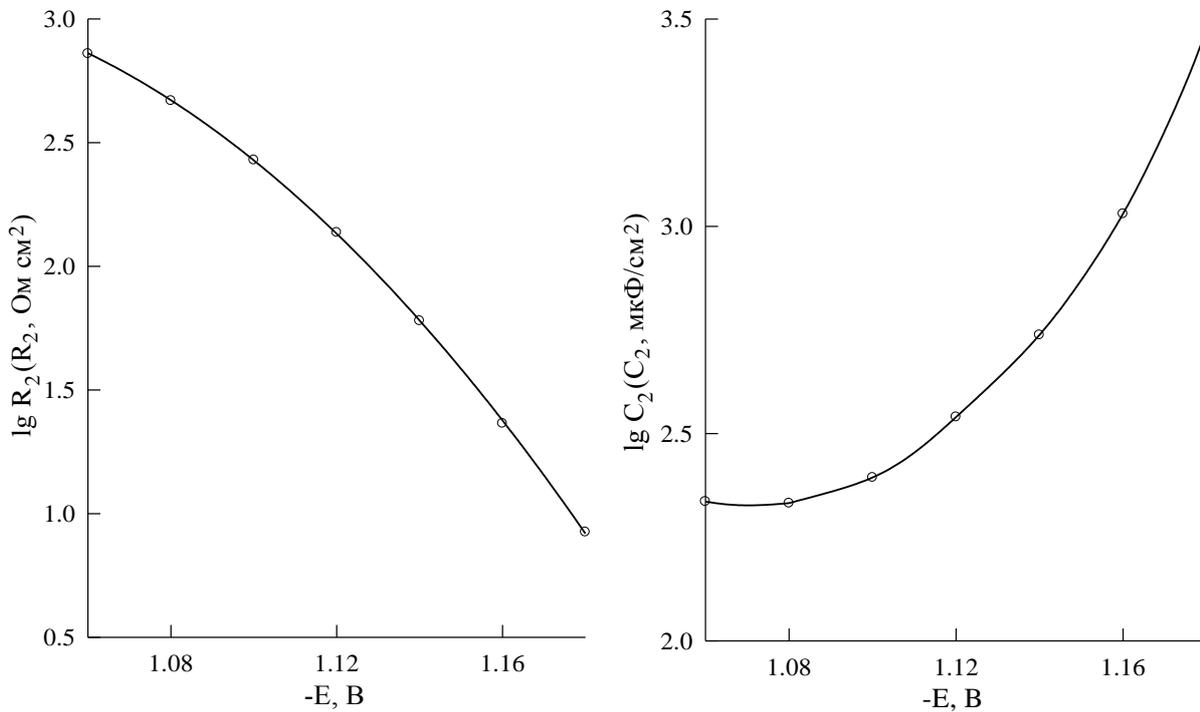


Рис.5. Зависимости R_2 и C_2 в эквивалентной схеме Г от потенциала электрода в полулогарифмических координатах для CeCu_2Ge_2 -электрода в 1 М КОН

Эквивалентная схема Б (рис.1) по критерию величины χ^2 так же хорошо описывает экспериментальные спектры импеданса CeCu_2Ge_2 -электрода в щелочном растворе [1], как и эквивалентная схема Г. В рамках модели РВВ + РАВ можно предположить, что значение $d \lg R_2 / dE = 22 \text{ В}^{-1}$ в области первого тафельского участка, которое получено [1] при использовании схемы Б, представляет собой пониженное за счет влияния РАВ [4] значение $d \lg R_2 / dE = 34 \text{ В}^{-1}$ для механизма Фольмера – Тафеля при выполнении изотер-

мы Темкина для $\text{H}_{\text{адс}}$ при неактивированной адсорбции водорода [1]. Понижение $d \lg R_2 / dE$ за счет протекания РАВ подробно обсуждалось для ленгмюровской изотермы адсорбции водорода [4]; вероятно, аналогичные изменения $d \lg R_2 / dE$ характерны и для изотермы Темкина. Вывод общих выражений R_1, R_2, C_2 для механизма Фольмера – Тафеля при наличии РАВ с использованием подхода [16] дает:

$$R_1 = -\frac{1}{a_1}, \tag{19}$$

$$R_2 = \frac{b_1}{a_1(b_3 + b_a)}, \quad (20)$$

$$C_2 = q_1 \frac{a_1}{b_1}, \quad (21)$$

где $b_3 = (\partial i_3 / \partial \theta)_\eta$, $b_a = (\partial i_a / \partial \theta)_\eta$, i_3 и i_a – скорость (в единицах плотности тока) реакции Тафеля и стадии абсорбции водорода соответственно. При выполнении изотермы адсорбции Темкина для $N_{\text{адс}}$ кинетические уравнения можно записать в виде

$$i_1 = Fk_1 \exp(-g\theta/2) - Fk_{-1} \exp(g\theta/2), \quad (22)$$

$$i_3 = 2Fk_3 \exp(2g\theta), \quad (23)$$

$$i_a = Fk_a \exp(g\theta/2), \quad (24)$$

где k_1 и k_{-1} – константы скорости реакции Фольмера в прямом и обратном направления, k_3 – константа скорости реакции Тафеля, k_a – константа скорости стадии абсорбции, g – фактор

$$R_2 = \frac{2RT}{F^2} \frac{1}{8k_3(k_1^0/k_{-1}^0)^2 \exp(-2F\eta/RT) + k_a(k_1^0/k_{-1}^0)^{1/2} \exp(-F\eta/2RT)}, \quad (25)$$

где индекс 0 обозначает константы скорости при равновесном потенциале. В зависимости от соотношения величин двух слагаемых в знаменателе (25), определяемом величинами коэффициентов перед экспонентами и перенапряжением, можно получить предельные значения $d \lg R_2 / dE - F/(2 \cdot 2,3RT) \approx 8,5 \text{ В}^{-1}$ при малых катодных поляризациях и $2F/(2,3RT) \approx 34 \text{ В}^{-1}$ при достаточно высоких катодных поляризациях. При некоторых промежуточных поляризациях можно получить $d \lg R_2 / dE = 22 \text{ В}^{-1}$ – экспериментально наблюдаемое значение [1].

Также рассмотрим РВВ + РАВ при изотерме Темкина, когда выделение водорода происходит по механизму Фольмера – Гейровского (при $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,5$). Используя выражения для двухмар-

неоднородности поверхности. Для реакции Фольмера принято $\alpha = 0,5$. Уравнение (23) записано для неактивированной адсорбции водорода. Уравнение (24) для скорости стадии абсорбции водорода выражает такую же зависимость от θ , как, например, для стадии электрохимической десорбции $N_{\text{адс}}$, так как взаимодействия атомов $N_{\text{адс}}$ между собой, приводящие к изотерме адсорбции типа изотермы Темкина, и взаимодействия между $N_{\text{адс}}$ и подповерхностными атомами водорода $N_{\text{абс}}$ могут иметь одну и ту же природу [4]. Уравнение (24) записано для РАВ, протекающей с кинетическим контролем; как показано в [4], характер зависимостей параметров импеданса РВВ от потенциала электрода одинаков при кинетическом и диффузионном контроле РАВ.

Из (20), (22)–(24) следует, что при квазиравновесии реакции Фольмера

$$1$$

шрутного механизма из работы [16], уравнения (22), (24) и кинетическое уравнение для реакции Гейровского

$$i_2 = Fk_2 \exp(g\theta/2) - Fk_{-2} \exp(-g\theta/2), \quad (26)$$

можно получить выражения для R_1 , R_2 и C_2 . Некоторые результаты расчетов зависимости $\lg R_2$ от перенапряжения для этого случая приведены на рис.6. При $k_a = 0$ (абсорбция водорода не происходит) наклон $d \lg R_2 / dE$ равен примерно 17 В^{-1} , что согласуется с [15] при $\alpha_2 = 0,5$. При конечных k_a наклон равен примерно $8,5 \text{ В}^{-1}$, то есть существенно отличается от экспериментального значения.

Для процесса РВВ + РАВ тафелевский наклон $\sim 0,06 \text{ В}$ может быть получен также при изотерме

Ленгмюра для $H_{\text{адс}}$ [4]. Однако теоретические наклоны $d \lg R_2/dE$ и $d \lg C_2/dE$ (17 и -17 В^{-1} соответственно) для этого механизма не согласуются

с зависимостями R_2 и C_2 от E , полученными при использовании как эквивалентной схемы Б [1], так и схемы Г.

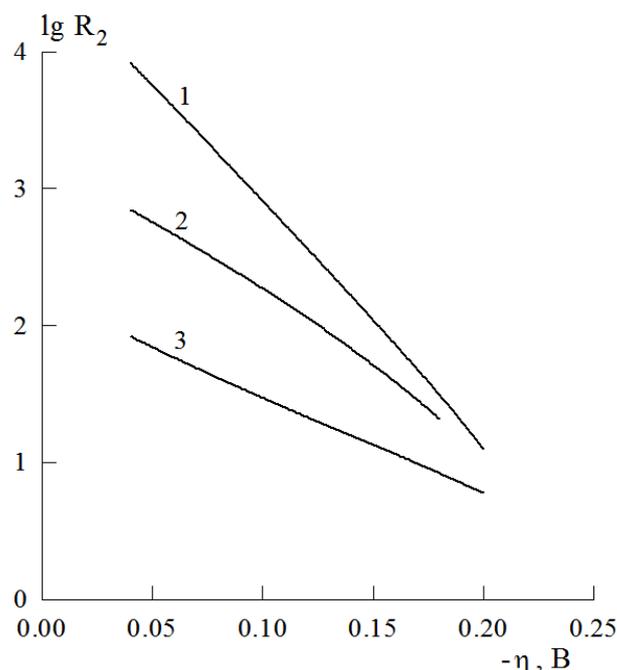


Рис.6. Расчетные зависимости $\lg R_2$ от перенапряжения для РВВ + РАВ при изотерме Темкина. Выделение водорода происходит по механизму Фольмера – Гейровского при $k_1^0 = 10^{-9}$, $k_{-1}^0 = 10^{-6}$, $k_2^0 = 10^{-10}$ моль/см²·с, $g = 10$. Значения k_a , моль/см²·с: 1 – 0; 2 – 10^{-8} ; 3 – 10^{-7} .

Таким образом, если рассматривать различные варианты РВВ с РАВ, то удовлетворительное согласие с экспериментальными данными для CeCu_2Ge_2 -электрода в щелочном растворе, по-видимому, можно получить в предположении, что РВВ происходит по механизму Фольмера – Тафеля при выполнении изотермы Темкина для $H_{\text{адс}}$ при неактивированной адсорбции водорода; при этом РАВ протекает с диффузионным контролем.

Однозначный выбор между моделями Б и Г (рис.1) для описания экспериментальных данных по выделению водорода на CeCu_2Ge_2 -электроде в растворе КОН сделать сложно, так как имеются доводы в пользу каждой из этих моделей.

Заключение

Приведены две эквивалентные электрические схемы для границы электрод/раствор, на которой протекает реакция выделения водорода с участием поверхностной диффузии атомарного водорода. Одна из них (рис.1, Г) соответствует модели, рассмотренной в [5] – удаление адсорбированного водорода $H_{\text{адс}}$ с поверхности электрода происходит параллельно по маршрутам Фольмера – Гейровского и Фольмера – Тафеля, причем одна из стадий удаления $H_{\text{адс}}$ контролируется поверхностной диффузией атомов водорода к реакционным центрам. Следует отметить, что эквивалентная схема Г содержит на два элемента меньше, чем лестничная эквивалентная схема, приведенная в работе [5]. Вторая эквивалентная

схема, учитывающая поверхностную диффузию (рис.1, В), является частным случаем схемы Г, в котором рассматривается только один маршрут выделения водорода. При использовании эквивалентной схемы Г достигается удовлетворительная точность описания экспериментальных импедансных данных для CeCu_2Ge_2 -электрода в 1 М КОН.

В рамках моделей катодного процесса, предполагающих одновременное протекание РВВ и РАВ (эквивалентная схема Б (рис.1)), согласие с экспериментом (по-видимому, в нешироком интервале значений потенциала) можно получить для механизма Фольмера – Тафеля при выполнении изотермы Темкина для $\text{H}_{\text{адс}}$ при неактивированной адсорбции водорода.

Окончательный выбор в пользу модели Б или Г (рис.1) сделать сложно. Возможно, что на CeCu_2Ge_2 -электроде одновременно протекают оба диффузионных процесса – поверхностная диффузия атомов водорода и проникновение атомарного водорода в твердую фазу с последующей диффузией его в объем электрода.

Библиографический список

1. Шейн А.Б., Кичигин В.И. Кинетика катодного выделения водорода на CeCu_2Ge_2 -электроде в кислых и щелочных растворах // Вестник Пермского ун-та. Химия. 2014. Вып. 3(15). С.14–24.
2. Fleischmann M., Grenness M. Electrocrystallization of ruthenium and electrocatalysis of hydrogen evolution // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. Part I. 1972. V.68. № 12. P.2305–2315.
3. Введенский А.В., Гуторов И.А., Морозова Н.Б. Кинетика катодного выделения водорода на переходных металлах. I. Теоретический анализ // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т.12. № 3. С.288–300.
4. Kichigin V.I., Shein A.B. Influence of hydrogen absorption on the potential dependence of the Faradaic impedance parameters of hydrogen evolution reaction // Electrochimica Acta. 2016. V.201. P.233–239.
5. Кузнецов А.А. Адмитанс электрода с водородным покрытием при удалении атомарного водорода по параллельным маршрутам с диффузионным контролем одного из них // Электрохимия. 1984. Т.20. № 10. С.1310–1315.
6. Лейкис Д.И., Александрова Д.П. Интерпретация измерений импеданса при исследовании электрохимического процесса выделения водорода на серебре в кислых растворах // Электрохимия. 1967. Т.3. № 7. С.865–872.
7. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967. 856 с.
8. Peter L., Arai J., Akahoshi H. Impedance of a reaction involving two adsorbed intermediates: aluminum dissolution in non-aqueous lithium imide solutions // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2000. V.482. P.125–138.
9. Seebauer E.G., Allen C.E. Estimating surface diffusion coefficients // Progress in Surface Science. 1995. V.49. № 3. P.265–330.
10. Жданов В.П. Элементарные физико-химические процессы на поверхности. Новосибирск: Наука, 1988. 320 с.
11. Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А., Зотов А.В., Катаяма М. Введение в физику поверхности. М.: Наука, 2006. 490 с.
12. Liu W.-J., Wu B.-L., Cha C.-S. Determination of surface diffusion coefficients of the hydrogen adatom and surface OH radical on platinum electrode // Russian Journal of Electrochemistry. 2000. V.36. № 8. P.846–851.

13. Su L., Wu B.-L. Investigation of surface diffusion and recombination reaction kinetics of H-adatoms in the process of the hydrogen evolution reaction (her) at Au electrodes // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2004. V.565. P.1–6.
14. Russell N.M., Ekerdt J.G. Kinetics of hydrogen desorption from germanium-covered Si(100) // *Surface Science*. 1996. V.369. P.51–68.
15. Kichigin V.I., Shein A.B. Diagnostic criteria for hydrogen evolution mechanisms in electrochemical impedance spectroscopy // *Electrochimica Acta*. 2014. V.138. P.325–333.
16. Кичигин В.И., Шерстобитова И.Н., Кузнецов В.В. Фарадеевский импеданс некоторых механизмов выделения водорода в неравновесных условиях // *Электрохимия*. 1976. Т.12. № 2. С.315-318.
- ence of the Faradaic impedance parameters of hydrogen evolution reaction”, *Electrochimica Acta*, vol. 201, pp. 233–239.
5. Kuznetsov, A.A. (1984), “Admittance of hydrogen covered electrode with hydrogen removal via two parallel routes with diffusion control of one of them”, *Elektrokhimiya* [Electrochemistry], vol.20, no. 10, pp. 1310–1315. (In Russ.)
6. Leikis, D.I. and Aleksandrova D.P. (1967), “Interpretation of impedance measurements in investigation of electrochemical hydrogen evolution on silver in acidic solutions”, *Elektrokhimiya* [Electrochemistry], vol.3, no. 7, pp. 865–872. (In Russ.)
7. Vetter K. (1967), *Elektrokhimicheskaya kinetika* [Elektrochemische Kinetik], Translated by Novakovskii, V.M., Feoktistov, L.G., Sobol, V.V., Zhdanov, S.I. and Florianovich, G.M., Khimiya, Moscow, Russia.

References

1. Shein, A.B. and Kichigin, V.I. (2014), “The kinetics of cathodic hydrogen evolution on CeCu₂Ge₂ electrode in acidic and alkaline solutions”, *Vestnik Permskogo gosudarstvennogo universiteta* [Vestnik of Perm State University], chemistry series, no. 3(15), pp. 14–24. (In Russ.)
2. Fleischmann, M. and Grenness, M. (1972), “Electrocrystallization of ruthenium and electrocatalysis of hydrogen evolution”, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, part I, vol. 68, no. 12, pp. 2305–2315.
3. Vvedenskii, A.V., Gutorov, I.A. and Morozova, N.B. (2010), “The kinetics of cathodic hydrogen evolution on transition metals. I. Theoretical analysis”, *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy* [Condensed Matter and Interfaces], vol. 12, no. 3, pp. 288–300. (In Russ.)
4. Kichigin, V.I. and Shein, A.B. (2016), “Influence of hydrogen absorption on the potential dependence of the Faradaic impedance parameters of hydrogen evolution reaction”, *Electrochimica Acta*, vol. 201, pp. 233–239.
5. Kuznetsov, A.A. (1984), “Admittance of hydrogen covered electrode with hydrogen removal via two parallel routes with diffusion control of one of them”, *Elektrokhimiya* [Electrochemistry], vol.20, no. 10, pp. 1310–1315. (In Russ.)
6. Leikis, D.I. and Aleksandrova D.P. (1967), “Interpretation of impedance measurements in investigation of electrochemical hydrogen evolution on silver in acidic solutions”, *Elektrokhimiya* [Electrochemistry], vol.3, no. 7, pp. 865–872. (In Russ.)
7. Vetter K. (1967), *Elektrokhimicheskaya kinetika* [Elektrochemische Kinetik], Translated by Novakovskii, V.M., Feoktistov, L.G., Sobol, V.V., Zhdanov, S.I. and Florianovich, G.M., Khimiya, Moscow, Russia.
8. Peter, L., Arai, J. and Akahoshi, H. (2000), “Impedance of a reaction involving two adsorbed intermediates: aluminum dissolution in non-aqueous lithium imide solutions”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 482, pp. 125–138.
9. Seebauer, E.G. and Allen, C.E. (1995), “Estimating surface diffusion coefficients”, *Progress in Surface Science*, vol. 49, no. 3, pp. 265–330.
10. Zhdanov, V.P. (1988), *Elementarnye fiziko-khimicheskie protsessy na poverkhnosti* [Elementary physicochemical processes on surfaces], Nauka, Novosibirsk, Russia.
11. Oura, K., Lifshits, V.G., Saranin, A.A., Zotov, A.V. and Katayama, M. (2006), *Vvedenie v fiziku poverkhnosti* [Introduction into physics of surfaces], Nauka, Moscow, Russia.
12. Liu, W.-J., Wu, B.-L. and Cha C.-S. (2000), “Determination of surface diffusion coefficients of

- the hydrogen adatom and surface OH radical on platinum electrode”, *Russian Journal of Electrochemistry*, vol. 36, no. 8, pp. 846–851.
13. Su, L. and Wu, B.-L. (2004), “Investigation of surface diffusion and recombination reaction kinetics of H-adatoms in the process of the hydrogen evolution reaction (her) at Au electrodes”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 565, pp. 1–6.
14. Russell, N.M. and Ekerdt, J.G. (1996), “Kinetics of hydrogen desorption from germanium-covered Si(100)”, *Surface Science*, vol. 369, pp. 51–68.
15. 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.
16. Kichigin, V.I., Sherstobitova, I.N. and Kuznetsov, V.V. (1976), “Faradaic impedance for some mechanisms of hydrogen evolution in non-equilibrium conditions”, *Elektrokhimiya* [Electrochemistry], vol. 12, no. 2, pp. 315–318. (In Russ.)

Об авторах

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

Шейн Анатолий Борисович,
доктор химических наук, профессор
заведующий кафедрой физической химии
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
ashein@psu.ru

About the authors

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

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

Информация для цитирования

Кичигин В.И., Шейн А.Б. Кинетика катодного выделения водорода на $CeCu_2Ge_2$ -электроде в щелочном растворе. Влияние поверхностной и объемной диффузии атомарного водорода // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2016. Вып. 3(23). С. 6–19. DOI: 10.17072/2223-1838-2016-3-6-19

Kichigin V.I., Shein A.B. *Kinetika katodnogo vydeleniya vodoroda na $CeCu_2Ge_2$ -elektrode v schelochnom rastvore. Vliyanie poverkhnostnoi i ob'emnoi diffuzii atomarnogo vodoroda* [The kinetics of cathodic hydrogen evolution on $CeCu_2Ge_2$ -electrode in alkaline solution. The role of surface and bulk diffusion of atomic hydrogen] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» – Bulletin of Perm University. CHEMISTRY. 2016. № 3(23). P. 6–19 (In Russ.) DOI: 10.17072/2223-1838-2016-3-6-19