

УДК 541.138.3

DOI: 10.17072/2223-1838-2020-4-370-384

В.И. Кичигин

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

**ИМПЕДАНС РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ПО МЕХАНИЗМУ
ФОЛЬМЕРА-ГЕЙРОВСКОГО ПРИ РАЗЛИЧНОЙ ФОРМЕ ЗАВИСИМОСТИ
ТЕПЛОТЫ АДсорбЦИИ ВОДОРОДА ОТ СТЕПЕНИ ЗАПОЛНЕНИЯ**

Рассчитаны поляризационные кривые и зависимости элементов эквивалентной схемы (R_1 , R_2 , C_2) от перенапряжения η для реакции выделения водорода при нелинейном изменении свободной энергии адсорбции водорода ΔG_{ads} с ростом степени заполнения θ . Показано, что поляризационные кривые слабо зависят от вида функции $g(\theta) = \Delta G_{ads}/RT$, тогда как параметры фарадеевского импеданса существенно изменяются с $g(\theta)$. При зависимой от заполнения ΔG_{ads} наблюдаются следующие отличия от ленгмюровской адсорбции: 1) появление индуктивной составляющей импеданса при меньшей константе скорости (при $\eta = 0$) реакции Гейровского по сравнению с константой скорости реакции Фольмера и при равных коэффициентах переноса стадий; 2) не параллельный ход $\lg R_1$, η - и $\lg R_2$, η -зависимостей при высоких катодных поляризациях.

Ключевые слова: реакция выделения водорода; неленгмюровская адсорбция водорода; импеданс; поляризационная кривая

V.I. Kichigin

Perm State University, Perm, Russia

**IMPEDANCE OF THE HYDROGEN EVOLUTION REACTION VIA
THE VOLMER–HEYROVSKY MECHANISM WITH DIFFERENT FORMS
OF COVERAGE DEPENDENCE OF THE HEAT OF HYDROGEN ADSORPTION**

The steady-state polarization curves and overpotential dependences of the equivalent circuit elements (R_1 , R_2 , C_2) were calculated for the hydrogen evolution at nonlinear variation of the free energy of hydrogen adsorption ΔG_{ads} with increasing coverage θ . It was shown that the polarization curves depend weakly on the function $g(\theta) = \Delta G_{ads}/RT$ while the values of the Faradaic impedance parameters depend markedly on $g(\theta)$. When ΔG_{ads} is coverage-dependent, the following differences from Langmuir adsorption are observed: (i) inductive behavior of impedance at small rate constant of the Heyrovsky reaction compared with rate constant of the Volmer reaction and at equal transfer coefficients of the steps; (ii) $\log R_1$ - η curve is off parallel with $\log R_2$ - η curve at high cathodic polarizations.

Keywords: hydrogen evolution reaction; non-Langmuir hydrogen adsorption; impedance; polarization curve

Энергетика адсорбции водорода на поверхности электрода играет весьма важную роль в кинетике реакции выделения водорода (РВВ) на различных электрокатализаторах. Одно из основных кинетических уравнений теории замедленного разряда (для кислого раствора) имеет вид [1]:

$$\eta = \text{const} - \frac{Q_{\text{ads}}}{F} - \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{RT}{F} \ln[\text{H}^+] + \frac{RT}{\alpha F} \ln i, \quad (1)$$

где η – перенапряжение, i – плотность тока, Q_{ads} – теплота адсорбции атомарного водорода на поверхности электрода, α – коэффициент переноса стадии разряда ионов водорода; остальные обозначения – общепринятые. При постоянной плотности тока и определенном составе раствора

$$\eta = \text{const} - \frac{Q_{\text{ads}}}{F}, \quad (2)$$

то есть при одинаковой плотности тока разность перенапряжений на двух разных электродах равняется разности теплот адсорбции H_{ads} , выраженной в электрических единицах (в предположении равенства энтропий активации) [2].

Для стадий механизма Фольмера–Гейровского соотношения между константами скорости и свободной энергией адсорбции ΔG_{ads} водорода имеют вид [3]:

$$k_1 = k_1^* \exp(-\alpha_1 \Delta G_{\text{ads}} / RT), \quad (3)$$

$$k_{-1} = k_{-1}^* \exp(\beta_1 \Delta G_{\text{ads}} / RT), \quad (4)$$

$$k_2 = k_2^* \exp(\alpha_2 \Delta G_{\text{ads}} / RT), \quad (5)$$

$$k_{-2} = k_{-2}^* \exp(-\beta_2 \Delta G_{\text{ads}} / RT), \quad (6)$$

где k_j – константы скорости стадий Фольмера ($j = 1$) и Гейровского ($j = 2$) в прямом направлении; k_j^* – константы скорости стадий в обрат-

ном направлении; k_j^* и k_{-j}^* – константы скорости для металла с $\Delta G_{\text{ads}} = 0$; α_1 и α_2 – коэффициенты переноса стадий Фольмера и Гейровского, соответственно; $\beta_j = 1 - \alpha_j$. Соотношения (3)–(6) показывают, что при повышении свободной энергии адсорбции водорода (уменьшении прочности связи металл-водород) константы скорости стадий, связанных с образованием H_{ads} (k_1, k_{-2}), уменьшаются, а константы скорости стадий, связанных с удалением H_{ads} с поверхности электрода (k_{-1}, k_2), увеличиваются. В литературе экспериментальные данные часто приводятся для теплот адсорбции. Свободная энергия адсорбции рассчитывается по соотношению $\Delta G_{\text{ads}} = \Delta H_{\text{ads}} - T\Delta S_{\text{ads}}$, где ΔH_{ads} – энтальпия адсорбции водорода ($-\Delta H_{\text{ads}} = Q_{\text{ads}}$), ΔS_{ads} – энтропия хемосорбции водорода. Вопросы определения ΔS_{ads} рассмотрены в работах [4–7].

Наиболее полно анализ кинетики РВВ проводился для случаев, когда для атомарного водорода выполняются изотермы адсорбции Ленгмюра или Темкина. Изотерма Ленгмюра применима к однородным поверхностям при отсутствии взаимодействий между частицами адсорбата. Для выполнения логарифмической изотермы Темкина теплота адсорбции водорода должна линейно уменьшаться с ростом заполнения поверхности водородом [2]:

$$Q_{\text{ads},\theta} = Q_{\text{ads},0} - fRT\theta, \quad (7)$$

где $Q_{\text{ads},0}$ и $Q_{\text{ads},\theta}$ – теплота адсорбции при нулевой степени заполнения θ и данной θ , соответственно; f – коэффициент неоднородности, который показывает снижение теплоты адсорбции в единицах RT ($RT \approx 2,5$ кДж/моль при $T = 298$ К) при переходе от $\theta = 0$ к $\theta = 1$.

Экспериментальные исследования взаимодействия водорода с чистыми металлическими поверхностями далеко не всегда дают линейную зависимость Q_{ads} от θ . Большинство наблюдаемых зависимостей $Q_{\text{ads}}(\theta)$ для систем металл-газ [8, 9] можно свести к четырем типам (рис. 1): 1) линейное снижение (кривая 1); 2) вогнутая зависимость (кривая 2); 3) выпуклая зависимость (кривая 3); 4) зависимость, вогнутая при малых заполнениях и выпуклая при высоких заполнениях (кривая 4). Нелинейные зависимости Q_{ads} от θ , наблюдаются, например, для Fe, Ni, Pt(111), Ta, W [8, 9].

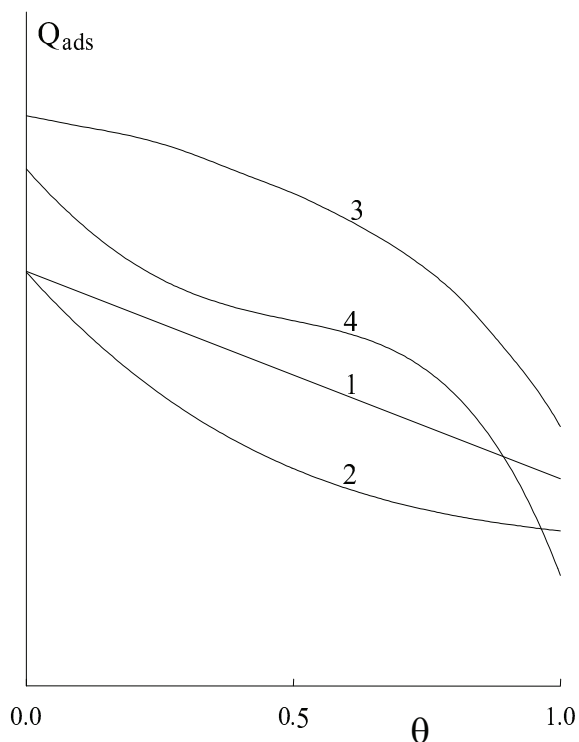


Рис. 1. Основные формы зависимости теплоты адсорбции водорода на металлах из газовой фазы от степени заполнения (схематично)

Присутствие растворителя (воды) и ионов электролита в электрохимических системах оказывает заметное влияние на энтальпийную и энтропийную составляющие энергии адсорбции водорода, причем и экспериментально, и

теоретически показано (в основном для Pt, Au), что теплота адсорбции водорода на металле в водной среде ниже, чем в газовой фазе [7, 10–13]. Экспериментальные данные [14–18] показывают, что, в целом, для металлов в растворах электролитов получаются такие же формы кривых $Q_{\text{ads}}(\theta)$, как и в газовой фазе (рис. 1). В некоторых случаях (Pt(111) в растворе серной кислоты [14] поликристаллические Pt, Rh в сернокислом электролите [15]) Q_{ads} , θ -зависимости близки к прямолинейным, для Pd [15] и Pt(100) [16] в кислых растворах наблюдались выпуклые Q_{ads} , θ -зависимости, для Pt(100) и Rh в растворах серной кислоты авторы работ [14, 17] получили вогнуто-выпуклые зависимости типа кривой 4 на рис. 1. Следует отметить, что наклон $|dQ_{\text{ads}}/d\theta|$ для системы Pt/раствор H_2SO_4 значительно больше, чем для той же подложки в газовой фазе [15].

Существуют две основные модели для объяснения уменьшения теплоты адсорбции с увеличением количества адсорбата на поверхности: 1) неоднородность поверхности (для выполнения линейного соотношения (7) – равномерно-неоднородная поверхность); 2) отталкивательные взаимодействия между адсорбированными частицами. Довольно высокие экспериментальные разности между значениями теплоты адсорбции водорода при $\theta = 0$ и $\theta = 1$ не могут быть обусловлены только гетерогенностью поверхности [19]. Поэтому основным фактором, вызывающим зависимость Q_{ads} от θ , по-видимому, является латеральное взаимодействие между H_{ads} на поверхности [18].

Взаимодействие между атомами H_{ads} можно разделить на три составляющие [20]: диполь-дипольное взаимодействие (вызвано диполь-

ным характером связи М-Н [1]), взаимодействие при перекрывании электронных оболочек и не прямое взаимодействие через подложку. Прямые взаимодействия между соседними атомами Н (например, связанные с перекрыванием орбиталей), вероятно, незначительны, так как даже при образовании монослоя (один атом Н на один поверхностный атом металла) расстояние Н-Н все еще больше диаметра атома Н [21]. Следовательно, для атомов водорода на металлах основной вклад дает не прямое взаимодействие Н-Н через электроны проводимости [20]. В отдельных работах более важная роль отводится диполь-дипольным взаимодействиям между адсорбированными атомами водорода [22].

Для непрямого взаимодействия характерны анизотропность, дальное действие и «осциллирующий» характер [20]. Теоретические расчеты энергий связи водород-металл с использованием методов *ab initio* показывают [23, 24], что в зависимости от природы металла, кристаллографии поверхности и заполнения поверхности возможно проявление как отталкивательных, так и притягательных взаимодействий между атомами водорода, и можно получить выпуклые или вогнутые кривые «энергия адсорбции – степень заполнения». В электрохимических системах дополнительная дестабилизация адсорбированного водорода в двойном электрическом слое вызвана отталкивательными взаимодействиями между H_{ads} и молекулами воды [12].

Таким образом, зависимость теплоты адсорбции водорода от заполнения может быть не только линейной, но и иметь более сложный вид. Цель данной работы – рассмотреть недостаточно изученный вопрос о влиянии вида

Q_{ads} , θ -зависимости на импедансные характеристики электрода, на котором протекает реакция выделения водорода.

Результаты и обсуждение

Уравнения для плотности тока стадий РВВ запишем в виде:

для реакции Фольмера:

$$\begin{aligned} \frac{i_1}{F} &= k_1^0(1-\theta) \exp\left(-\frac{\alpha_1 F \eta}{RT}\right) \exp[-\alpha_1 g(\theta)] - \\ &- k_{-1}^0 \theta \exp\left(\frac{\beta_1 F \eta}{RT}\right) \exp[\beta_1 g(\theta)] = \\ &= k_1(1-\theta) \exp[-\alpha_1 g(\theta)] - k_{-1} \theta \exp[\beta_1 g(\theta)], \quad (8) \end{aligned}$$

для реакции Гейровского:

$$\begin{aligned} \frac{i_2}{F} &= k_2^0 \theta \exp\left(-\frac{\alpha_2 F \eta}{RT}\right) \exp[\alpha_2 g(\theta)] - \\ &- k_{-2}^0(1-\theta) \exp\left(\frac{\beta_2 F \eta}{RT}\right) \exp[-\beta_2 g(\theta)] = \\ &= k_2 \theta \exp[\alpha_2 g(\theta)] - k_{-2}(1-\theta) \exp[-\beta_2 g(\theta)]. \quad (9) \end{aligned}$$

Здесь k_j^0 – константы скорости при $\eta = 0$. Кроме экспонент, содержащих функцию степени заполнения $g(\theta)$, в кинетические уравнения входят множители θ и $(1-\theta)$. Такая форма уравнений более точно описывает кинетику стадий РВВ во всем интервале степени заполнения. При $g(\theta) = 0$ уравнения (8) и (9) переходят в простые уравнения при изотерме Ленгмюра. Теоретически показано [25], что из-за отталкивательного взаимодействия между атомами водорода адсорбция H_2 не является неактивированной. Поэтому в уравнении для плотности тока реакции Гейровского в экспоненты со степенью заполнения включен коэффициент α_2 (см. [26]).

Можно показать, что равенство

$$\frac{k_1^0 k_2^0}{k_{-1}^0 k_{-2}^0} = 1 \quad (10)$$

справедливость которого была установлена [27] при ленгмюровской изотерме адсорбции, выполняется также при любом виде функции $g(\theta)$ и любых α_1 и α_2 . При $\eta = 0$ устанавливаются равновесия реакций Фольмера и Гейровского:

$$k_1^0(1-\theta_0)\exp[-\alpha_1 g(\theta_0)] = k_{-1}^0\theta_0\exp[\beta_1 g(\theta_0)], \quad (11)$$

$$k_2^0\theta_0\exp[\alpha_2 g(\theta_0)] = k_{-2}^0(1-\theta_0)\exp[-\beta_2 g(\theta_0)], \quad (12)$$

где θ_0 – равновесная степень заполнения. Из (11) и (12) следует:

$$\frac{\theta_0}{1-\theta_0} = \frac{k_1^0}{k_{-1}^0}\exp[-g(\theta_0)] \quad (13)$$

$$\frac{\theta_0}{1-\theta_0} = \frac{k_{-2}^0}{k_2^0}\exp[-g(\theta_0)] \quad (14)$$

Разделив (13) на (14), получаем равенство (10).

В уравнениях (8) и (9), $g(\theta)$ – положительная функция заполнения. Для описания нелинейных зависимостей теплоты или энергии адсорбции водорода от θ будем использовать степенные функции. Выпуклые и вогнутые (на интервале (0,1)) кривые «энергия адсорбции-степень заполнения» можно описать полиномом второй степени

$$g = g_1\theta + g_2\theta^2, \quad (15)$$

а выпукло-вогнутые кривые – полиномом третьей степени

$$g = g_1\theta + g_2\theta^2 + g_3\theta^3. \quad (16)$$

В уравнениях (8), (9) нужно учесть только изменения энергии адсорбции водорода с заполнением, поэтому в выражениях (15), (16) свободный член g_0 отсутствует. Знаки в экспонентах с $g(\theta)$ в (8)–(9) и приводимые ниже знаки и величины g_1 , g_2 и g_3 даны для изменений свободной энергии адсорбции (см. уравнения (3)–(6)). Эти знаки противоположны знакам в зависимостях теплоты адсорбции от θ . Но если

имеется нелинейность зависимости Q_{ads} от θ , то она сохранится и для ΔG_{ads} , так как энтропия адсорбированного водорода слабо зависит от заполнения поверхности [5].

Суммарная плотность тока РВВ равна

$$i = i_1 + i_2. \quad (17)$$

Стационарная степень заполнения θ поверхности электрода адсорбированным водородом находится из условия $i_1 = i_2$, то есть решением уравнения

$$k_1(1-\theta)\exp[-\alpha_1 g(\theta)] - k_{-1}\theta\exp[\beta_1 g(\theta)] - k_2\theta\exp[\alpha_2 g(\theta)] + k_{-2}(1-\theta)\exp[-\beta_2 g(\theta)] = 0. \quad (18)$$

Уравнение (18) решали численно модифицированным методом Ньютона.

При моделировании импеданса электрода, на котором протекает РВВ, используется эквивалентная электрическая схема, представленная на рис. 2 [28]. В этой схеме R_s – сопротивление раствора, C_{dl} – емкость двойного электрического слоя, R_1 , R_2 и C_2 – элементы фарадеевского импеданса. Общие выражения для R_1 , R_2 и C_2 при выбранных знаках для плотности тока и перенапряжения имеют вид [29]:

$$R_1 = -\frac{1}{a_1 + a_2}, \quad (19)$$

$$R_2 = -\frac{(a_1 - a_2)(b_1 + b_2)}{2(a_1 + a_2)(a_2 b_1 - a_1 b_2)}, \quad (20)$$

$$C_2 = q_1 \frac{(a_1 + a_2)^2}{(a_1 - a_2)(b_1 + b_2)}. \quad (21)$$

Здесь используются обозначения:

$$a_1 = \left(\frac{\partial i_1}{\partial \eta}\right)_\theta; \quad a_2 = \left(\frac{\partial i_2}{\partial \eta}\right)_\theta; \quad b_1 = \left(\frac{\partial i_1}{\partial \theta}\right)_\eta; \quad b_2 = \left(\frac{\partial i_2}{\partial \theta}\right)_\eta;$$

q_1 – заряд, необходимый для образования монослоя H_{ads} .

При проведении расчетов принимали $q_1 = 200$ мкКл/см².

Вид эквивалентной схемы (рис. 2) и общие выражения (19)–(21) для ее элементов не зависят от вида функции $g(\theta)$, однако характер $g(\theta)$ определяет конкретные выражения для элементов эквивалентной схемы и зависимость элементов схемы от перенапряжения. Частные производные от i_1 и i_2 по η и θ записываются следующим образом:

$$\frac{1}{F} \left(\frac{\partial i_1}{\partial \eta} \right)_\theta = -\frac{\alpha_1 F}{RT} k_1 (1-\theta) \exp[-\alpha_1 g(\theta)] - \frac{\beta_1 F}{RT} k_{-1} \theta \exp[\beta_1 g(\theta)], \quad (22)$$

$$\frac{1}{F} \left(\frac{\partial i_2}{\partial \eta} \right)_\theta = -\frac{\alpha_2 F}{RT} k_2 \theta \exp[\alpha_2 g(\theta)] - \frac{\beta_2 F}{RT} k_{-2} (1-\theta) \exp[-\beta_2 g(\theta)], \quad (23)$$

$$\frac{1}{F} \left(\frac{\partial i_1}{\partial \theta} \right)_\eta = -k_1 \exp(-\alpha_1 g(\theta)) \left[1 + \alpha_1 (1-\theta) \frac{\partial g(\theta)}{\partial \theta} \right] - k_{-1} \exp(\beta_1 g(\theta)) \left[1 + \beta_1 \theta \frac{\partial g(\theta)}{\partial \theta} \right], \quad (24)$$

$$\frac{1}{F} \left(\frac{\partial i_2}{\partial \theta} \right)_\eta = k_2 \exp(\alpha_2 g(\theta)) \left[1 + \alpha_2 \theta \frac{\partial g(\theta)}{\partial \theta} \right] + k_{-2} \exp(-\beta_2 g(\theta)) \left[1 + \beta_2 (1-\theta) \frac{\partial g(\theta)}{\partial \theta} \right]. \quad (25)$$

При использовании (15):

$$\partial g(\theta)/\partial \theta = g_1 + 2g_2 \theta,$$

при использовании (16)

$$\partial g(\theta)/\partial \theta = g_1 + 2g_2 \theta + 3g_3 \theta^2.$$

Подстановка выражений (22)–(25) в (19)–(21) дает окончательные выражения R_1 , R_2 и C_2 , по которым проводились вычисления.

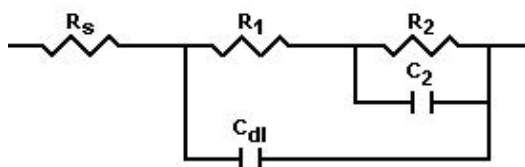


Рис. 2. Эквивалентная электрическая схема

Для расчетов использованы следующие значения коэффициентов в функции $g(\theta)$: 1) $g_1 = 5$, $g_2 = 5$ (вогнутая функция $g(\theta) = \Delta G_{\text{ads}}/RT$, соответствует выпуклой зависимости ΔQ_{ads} от θ); 2) $g_1 = 5$, $g_2 = 10$; 3) $g_1 = 10$, $g_2 = 10$; 4) $g_1 = 10$, $g_2 = -5$; 5) $g_1 = 20$, $g_2 = -10$; 6) $g_1 = 10$, $g_2 = -10$, $g_3 = 10$. Для сравнения расчеты также проведены для изотермы Ленгмюра ($g_1 = g_2 = g_3 = 0$) и изотермы Темкина ($g_1 \neq 0$; $g_2 = g_3 = 0$). В последнем случае рассматривали два варианта – полные уравнения (8) и (9) либо уравнения (8) и (9) без θ и $(1-\theta)$, которые обычно используются в работах по кинетике РВВ при выполнении логарифмической изотермы Темкина (справедливой в области средних заполнений, $0,2 < \theta < 0,8$).

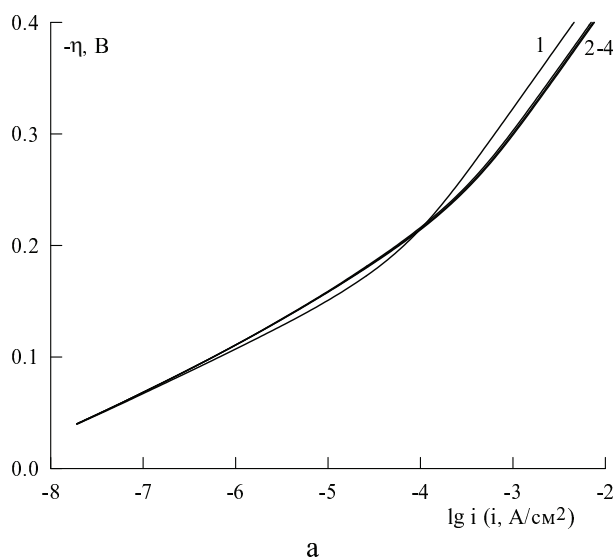
При $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,5$ катодная поляризационная кривая при изотерме Ленгмюра для N_{ads} , как известно [30], имеет два тафелевских участка с наклонами 39,4 и 118 мВ; первый участок отвечает квазиравновесию на стадии Фольмера, второй – необратимым стадиям процесса. Эти два участка были получены при расчетах, если использовались сравнительно высокие значения k_1^0 (рис. 3а). При заданных k_j^0 предельная степень заполнения θ_l в области необратимости обеих стадий равна 0,909 (рис. 3б, кривая 1), так как выражается соотношением [27]

$$\theta_l = \frac{k_1}{k_1 + k_2} = \frac{k_1^0}{k_1^0 + k_2^0}. \quad (26)$$

При ненулевых g_j наклон первого участка на поляризационной кривой повышается до 43 мВ, а наклон второго участка не изменяется (рис. 3а).

Численные значения g_1 и g_2 оказывают очень слабое влияние на ход поляризационной кривой: при $g_1 = 10$ и $g_2 = 10$, 0 и -5 поляризацион-

ные кривые почти сливаются друг с другом. Более значительное влияние величины g_1 и g_2 оказывают на степень заполнения поверхности



адсорбированным водородом; чем больше значение g_2 при $g_1 = \text{const}$, тем меньше θ (рис. 3б).

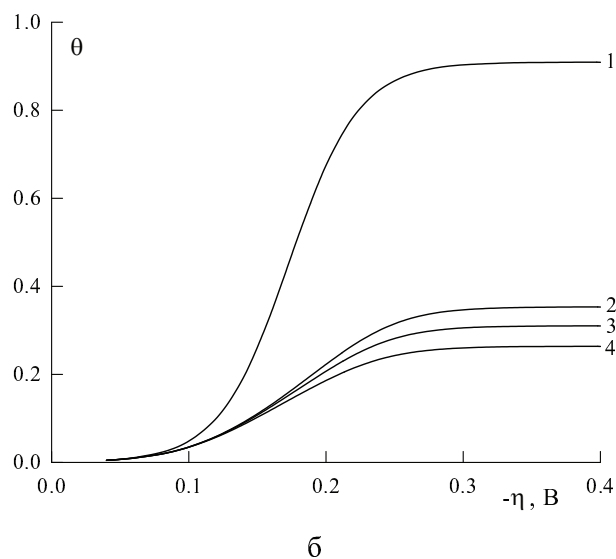


Рис. 3. Поляризационные кривые (а) и зависимости степени заполнения от перенапряжения (б) при $k_1^0 = 10^{-10}$, $k_{-1}^0 = 10^{-7}$, $k_2^0 = 10^{-11}$ (все константы скорости – в моль/(см²·с)), $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,5$.

1 – изотерма Ленгмюра ($g_1 = g_2 = g_3 = 0$); 2 – $g_1 = 10$, $g_2 = -5$; 3 – $g_1 = 10$, $g_2 = 0$; 4 – $g_1 = 10$, $g_2 = 10$

Графики зависимостей $\lg R_1$, $\lg R_2$ и $\lg C_2$ от η для ленгмюровской изотермы адсорбции и $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,5$ (рис. 4) согласуются с [31]. Как показано в [31], при лимитирующей стадии Фольмера при низких потенциалах электрода наблюдается индуктивное поведение импеданса ($R_2 < 0$, $C_2 < 0$), а при лимитирующей стадии Гейровского область $R_2 < 0$, $C_2 < 0$ отсутствует. Существенным отличием импеданса при неленгмюровской адсорбции ($g_1 \neq 0$, при учете множителей θ и $(1-\theta)$ в (8) и (9)) является то, что в этом случае область $R_2 < 0$, $C_2 < 0$ при достаточно низких потенциалах электрода имеется даже при $k_2^0 \ll k_1^0$; на рис. 4 области положительных и отрицательных значений R_2 и C_2 разделены точками разрыва на $\lg R_2, \eta$ - и $\lg C_2, \eta$ -кривых при $\eta \approx -0,29$ В (при $\eta \leq -0,3$ В приводятся $\lg |R_2|, \eta$ - и $\lg |C_2|, \eta$ -кривые).

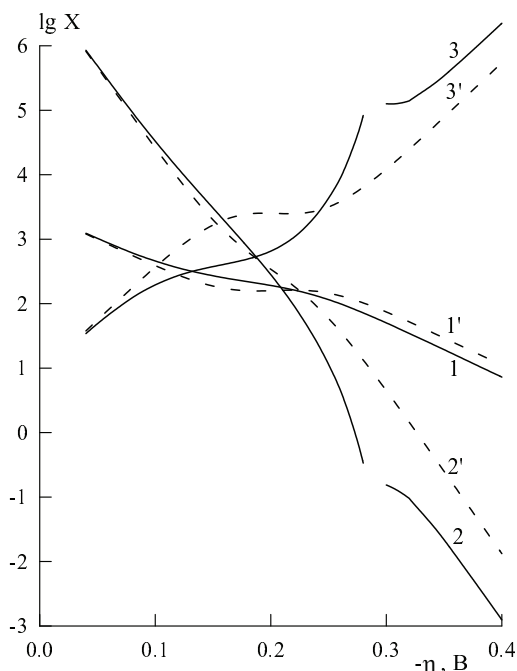
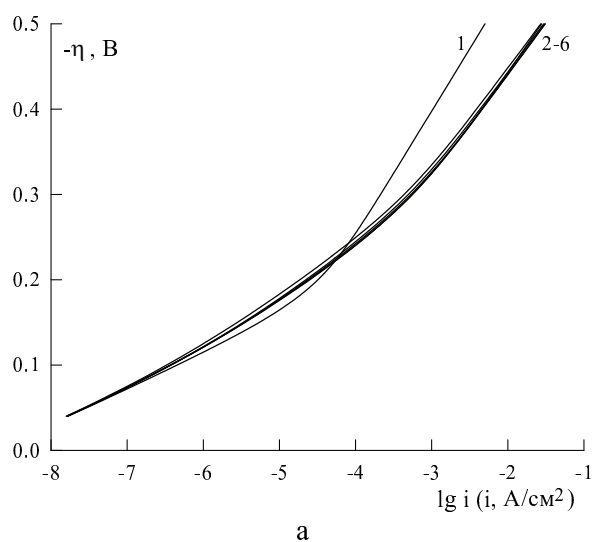


Рис. 4. Зависимости $\lg X$ ($X = R_1, R_2, C_2$) от перенапряжения при $k_1^0 = 10^{-10}$, $k_{-1}^0 = 10^{-7}$, $k_2^0 = 10^{-11}$ (все константы скорости – в моль/(см²·с)), $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,5$. Сплошные линии – $g_1 = 10$, $g_2 = 10$; штриховые линии – $g_1 = 0$, $g_2 = 0$. 1, 1' – $\lg R_1$; 2, 2' – $\lg R_2$; 3, 3' – $\lg C_2$.

Сопротивления – в Ом·см², емкость – в мкФ/см²

Это, вероятно, можно объяснить тем, что при понижении потенциала электрода степень заполнения увеличивается, эффективная константа скорости реакции Фольмера $k_1' = k_1^0 \exp[-\alpha_1 g(\theta)]$ уменьшается, эффективная константа скорости реакции Гейровского $k_2' = k_2^0 \exp[\alpha_2 g(\theta)]$ увеличивается, и при достаточно высокой катодной поляризации начинает выполняться соотношение $k_2' > k_1'$, при котором возможно появление индуктивности в фарадеевском импедансе [31]. При уменьшении равных α_1 и α_2 граница между областями положительных и отрицательных значений R_2 и C_2 сдвигается в катодном направлении, а величина θ_j увеличивается. При одних и тех же значениях k_j^0 значения R_1 и R_2 в области низких потенциалов при неленгмюровской адсорбции меньше, чем в условиях выполнения изотермы адсорбции Ленгмюра (рис. 4). Это также можно



объяснить тем, что отношение констант скорости k_2/k_1 при $g_1 \neq 0$ увеличивается при понижении потенциала электрода.

При $\alpha_1 \neq \alpha_2$ катодная поляризационная кривая при изотерме Ленгмюра для H_{ads} также имеет два тафелевских участка; наклон первого участка также равен 39 мВ, а наклон второго участка при коэффициенте переноса лимитирующей стадии $\alpha_2 = 0,4$ равен 145 мВ (рис. 5а). При заданных k_j^0 степень заполнения в области необратимости обеих стадий стремится не к 0,909, а к единице (рис. 5б, кривая 1), так как из-за более высокого значения α_1 по сравнению с α_2 отношение k_1/k_2 при понижении потенциала электрода непрерывно возрастает. При ненулевых g_j наклон первого участка на поляризационной кривой повышается до 48 мВ, а наклон второго участка несколько уменьшается (рис. 5).

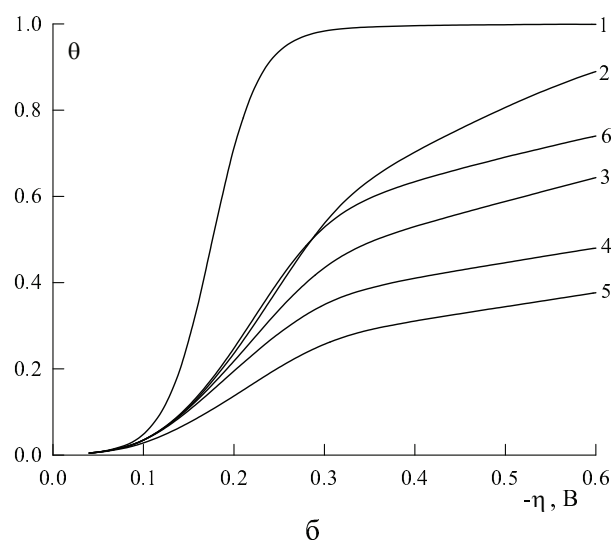


Рис. 5. Поляризационные кривые (а) и зависимости степени заполнения от перенапряжения (б) при $k_1^0 = 10^{-10}$, $k_{-1}^0 = 10^{-7}$, $k_2^0 = 10^{-11}$ (все константы скорости – в моль/(см²·с)), $\alpha_1 = 0,6$, $\alpha_2 = 0,4$.

1 – изотерма Ленгмюра ($g_1 = g_2 = g_3 = 0$); 2 – $g_1 = 10$, $g_2 = -5$; 3 – $g_1 = 10$, $g_2 = 0$; 4 – $g_1 = 10$, $g_2 = 10$;
5 – $g_1 = 20$, $g_2 = 0$; 6 – $g_1 = 10$, $g_2 = -10$, $g_3 = 10$

Как и в случае равных коэффициентов переноса, численные значения g_1 и g_2 оказывают слабое влияние на ход поляризационной кривой.

Вид θ, η -кривых значительно более чувствителен к величинам коэффициентов g_j (рис. 5б). Чем больше значение g_2 при $g_1 = \text{const}$, тем

меньше θ , увеличение g_1 при $g_2 = \text{const}$ также приводит к уменьшению степени заполнения при одинаковых η (рис. 5б). На рис. 6 приведены расчетные $\lg X, \eta$ -кривые ($X = R_1, R_2, C_2$) при $\alpha_1 \neq \alpha_2$ и различных значениях g_1 и g_2 . Переход от изотермы Ленгмюра ($g_1 = g_2 = 0$) к неленгмюровской адсорбции водорода приводит к значительному уменьшению сопротивлений R_1 и R_2 и увеличению емкости C_2 . Основная причина этого заключается в том, что при понижении потенциала электрода и увеличении степени заполнения уменьшается прочность связи металл-водород, что ведет к увеличению константы скорости реакции Гейровского (в данном случае – скорость-определяющей стадии).

При перенапряжениях от $-0,15$ до $-0,25$ В наклон $\lg R_1, \eta$ - и $\lg C_2, \eta$ -кривых весьма мал. Например, при $g_1 = 10, g_2 = 10$ наклон $\lg C_2, \eta$ -кривой составляет $-1,2 \text{ В}^{-1}$ (рис. 6).

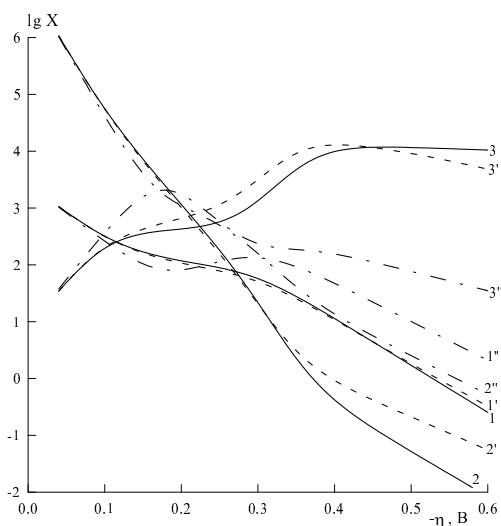


Рис. 6. Зависимости $\lg X$ ($X = R_1, R_2, C_2$)

от перенапряжения при $k_1^0 = 10^{-10}, k_{-1}^0 = 10^{-7}, k_2^0 = 10^{-11}$ (все константы скорости – в моль/(см²·с)), $\alpha_1 = 0,6, \alpha_2 = 0,4$. Сплошные линии – $g_1 = 10, g_2 = 10$; штриховые линии – $g_1 = 10, g_2 = -5$; штрихпунктирные линии – $g_1 = 0, g_2 = 0$.

1, 1', 1'' – $\lg R_1$; 2, 2', 2'' – $\lg R_2$; 3, 3', 3'' – $\lg C_2$.

Сопротивления – в Ом·см², емкость – в мкФ/см²

В столь малых величинах $d \lg R_1 / d \eta$ и $d \lg C_2 / d \eta$ проявляется некоторое сходство с поведением данных элементов эквивалентной схемы при логарифмической изотерме Темкина, когда R_1 и C_2 при квазиравновесной реакции Фольмера не зависят от перенапряжения [31]. Особенностью импеданса РВВ при $\alpha_1 \neq \alpha_2$ и $g_j \neq 0$ является непараллельность $\lg R_1, \eta$ - и $\lg R_2, \eta$ -кривых в области полностью необратимых стадий Фольмера и Гейровского (рис. 6). При этом величина $\lg(R_1/R_2)$, в отличие от случая изотермы Ленгмюра, зависит не только от значений α_1 и α_2 , но и от значений g_j (рис. 7).

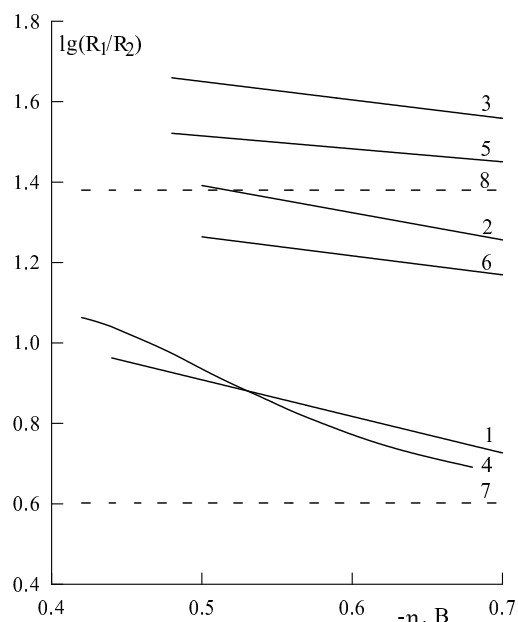


Рис. 7. Зависимости $\lg(R_1/R_2)$ от перенапряжения при $k_1^0 = 10^{-10}, k_{-1}^0 = 10^{-7}, k_2^0 = 10^{-11}$ (все константы скорости – в моль/(см²·с)), $\alpha_1 = 0,6, \alpha_2 = 0,4$. 1 – $g_1 = 5, g_2 = 0$; 2 – $g_1 = 10, g_2 = 0$; 3 – $g_1 = 20, g_2 = 0$; 4 – $g_1 = 10, g_2 = -5$; 5 – $g_1 = 10, g_2 = 10$; 6 – $g_1 = 10, g_2 = -10, g_3 = 10$; 7 – $g_1 = 0, g_2 = 0$ (изотерма Ленгмюра); 8 – $f = 10$ (логарифмическая изотерма Темкина)

Можно отметить, что для выпуклой функции $g(\theta)$ значения R_1/R_2 меньше, чем для вогнутой $g(\theta)$, и в случае выпуклой функции $g(\theta)$

наблюдается более быстрый спад величины $\lg(R_1/R_2)$ с ростом $|\eta|$. На рис. 7 также показаны два случая, когда R_1/R_2 не зависит от перенапряжения. Один из этих случаев – изотерма Ленгмюра для H_{ads} , когда

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{2\alpha_2}{\alpha_1 - \alpha_2}, \quad (27)$$

второй случай – логарифмическая изотерма Темкина, при выполнении которой из [31] следует соотношение

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{4\alpha_1\alpha_2}{(\alpha_1 - \alpha_2)^2}. \quad (28)$$

Поляризационная кривая для выпукло-вогнутой зависимости $g(\theta)$ при $g_1 = 10$, $g_2 = -10$, $g_3 = 10$ очень близка к кривым на рис. 5а при ненулевом g_1 , зависимость степени заполнения от перенапряжения (рис. 5б, кривая 6) занимает промежуточное положение между зависимостями для $g_1 = 10$, $g_2 = 0$ и для $g_1 = 10$, $g_2 = -5$. Зависимости логарифмов значений элементов эквивалентной схемы от η при указанных g_1 , g_2 и g_3 (рис. 8) довольно близки к соответствующим кривым при $g_1 = 10$, $g_2 = 10$; для выпукло-вогнутой зависимости несколько выше значения $\lg C_2$ при средних η и значения $\lg R_2$ при больших $|\eta|$. Кроме того, для выпукло-вогнутой зависимости отношения R_1/R_2 в области необратимых стадий имеют меньшие значения (рис. 7).

Выше рассматривались соотношения $k_1^0 > k_2^0$. Если взять обратное соотношение, например, $k_1^0 = 10^{-12}$, $k_{-1}^0 = 10^{-7}$, $k_2^0 = 10^{-11}$, $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,5$, $g_1 = 10$, $g_2 = 10$, то можно отметить следующие особенности по сравнению с $k_1^0 > k_2^0$: а) переход от положительных R_2 и C_2 к отрицательным R_2 и C_2 происходит при меньшей катодной поляризации; б) отсутствуют области

слабой зависимости $\lg R_1$ и $\lg C_2$ от перенапряжения (при $-\eta \approx 0,15-0,25$ В), что, вероятно, связано с малыми значениями θ ($\theta \approx 0,05$ при указанных значениях констант скорости).

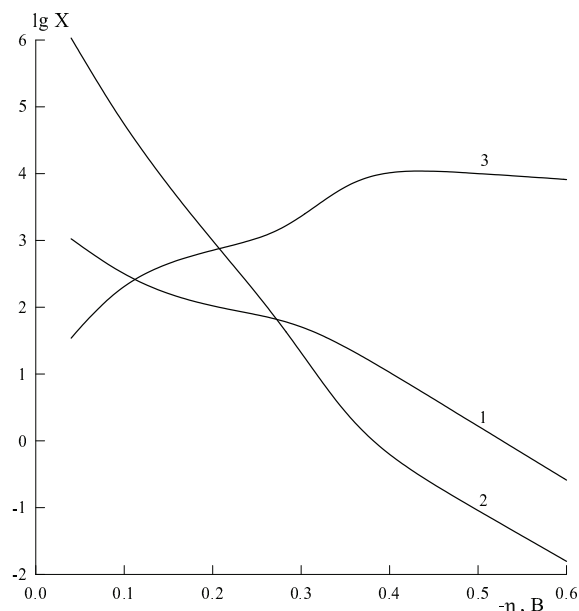


Рис. 8. Зависимости $\lg X$ ($X = R_1, R_2, C_2$)

от перенапряжения при $k_1^0 = 10^{-10}$, $k_{-1}^0 = 10^{-7}$, $k_2^0 = 10^{-11}$ (все константы скорости – в моль/(см²·с)), $\alpha_1 = 0,6$, $\alpha_2 = 0,4$, $g_1 = 10$, $g_2 = -10$, $g_3 = 10$;
1 – $\lg R_1$; 2 – $\lg R_2$; 3 – $\lg C_2$.

Сопротивления – в Ом·см², емкость – в мкФ/см²

Заключение

Были проведены расчеты стационарных поляризационных кривых, зависимостей «степень заполнения поверхности адсорбированным водородом θ – перенапряжение η » и элементов эквивалентной схемы, описывающей границу раздела электрод-раствор, на которой протекает реакция выделения водорода, в предположении, что теплота Q_{ads} или свободная энергия адсорбции ΔG_{ads} водорода нелинейно изменяется при увеличении θ . Рассмотрены различные функции $g(\theta) = \Delta G_{\text{ads}}/RT$ – линейная, выпуклая, вогнутая, выпукло-вогнутая (на интервале (0,1)). Расчеты показали, что поляризационные

кривые слабо зависят от формы зависимости $\Delta G_{\text{ads}}(\theta)$. В то же время зависимости θ и величин элементов эквивалентной схемы от перенапряжения существенно изменяются при изменении вида функции $g(\theta)$.

Учет множителей θ и $(1-\theta)$ в кинетических уравнениях (8) и (9) приводит к тому, что исчезают области независимости R_1 и C_2 от перенапряжения, которые наблюдаются для логарифмической изотермы Темкина при отсутствии θ и $(1-\theta)$ [31]. Однако остаются сравнительно узкие (0,1–0,15 В) области перенапряжения, в которых наклоны $dlgR_1/d\eta$ и $dlgC_2/d\eta$ не равны нулю, но имеют весьма малые значения.

Библиографический список

1. Фрумкин А.Н., Багоцкий В.С., Иофа З.А., Кабанов Б.Н. Кинетика электродных процессов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1952. 319 с.
2. Кришталик Л.И. Кинетика реакций на границе раздела металл-раствор // Двойной слой и электродная кинетика. М.: Наука, 1981. С.198–282.
3. Saraby-Reintjes A.J. The hydrogen evolution reaction under mixed kinetic control // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions I: Physical Chemistry in Condensed Phases. 1986. Vol. 82, № 11. P. 3343–3355.
4. Conway B.E., Angerstein-Kozłowska H., Sharp W.B.A. Temperature and pressure effects on surface processes at noble metal electrodes. Part 1. Entropy of chemisorption of H at Pt surfaces // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions I: Physical Chemistry in Condensed Phases. 1978. Vol. 74. P. 1373–1389.
5. Garcia-Araes N., Climent V., Feliu J.M. Determination of the entropy of formation of the Pt(111) | perchloric acid solution interface. Es-

Установлено, что при уменьшении теплоты адсорбции водорода с ростом θ индуктивное поведение импеданса ($R_2 < 0$, $C_2 < 0$) при достаточно низких потенциалах электрода наблюдается при $k_2^0 \ll k_1^0$ и $\alpha_1 = \alpha_2$, то есть в условиях, когда при выполнении изотермы адсорбции Ленгмюра индуктивная составляющая импеданса отсутствует. Еще одной особенностью импеданса РВВ при зависимой от θ энергии адсорбции водорода и неравных α_1 и α_2 является непараллельность $\lg R_1, \eta$ - и $\lg R_2, \eta$ -кривых в области необратимости реакций Фольмера и Гейровского, причем отношение R_1/R_2 зависит не только от η , значений α_1 и α_2 , но и от вида функции $g(\theta)$.

6. Garcia-Araes N., Climent V., Feliu J.M. Analysis of temperature effects on hydrogen and OH adsorption on Pt(111), Pt(100) and Pt(110) by means of Gibbs thermodynamics // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2010. Vol. 649. P. 69–82.
7. Yang G., Akhade S.A., Chen X., Liu Y., Lee M.-S., Glezakou V.-A., Rousseau R., Lercher J.A. Nature of hydrogen adsorption on platinum in the aqueous phase // Angewandte Chemie International Edition. 2019. Vol. 58, № 11. P. 3527–3532.
8. Сокольский Д.В., Друзь В.А. Введение в теорию гетерогенного катализа. М.: Высшая школа, 1981. 215 с.
9. Christmann K. Interaction of hydrogen with solid surfaces // Surface Science Reports. 1988. Vol. 9. P. 1–163.
10. Roudgar A., Groß A. Hydrogen adsorption energies on bimetallic overlayer systems at the

- solid–vacuum and the solid–liquid interface // *Surface Science*. 2005. Vol. 597. P. 42–50.
11. *Ishikawa Y., Mateo J.J., Tryk D.A., Cabrera C.R.* Direct molecular dynamics and density-functional theoretical study of the electrochemical hydrogen oxidation reaction and underpotential deposition of H on Pt(111) // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2007. Vol. 607. P. 37–46.
12. *Jinnouchi R., Kodama K., Morimoto Y.* DFT calculations on H, OH and O adsorbate formations on Pt(111) and Pt(332) electrodes // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2014. Vol. 716. P. 31–44.
13. *Gossenberger F., Juarez F., Groß A.* Sulfate, bisulfate, and hydrogen co-adsorption on Pt(111) and Au(111) in an electrochemical environment // *Frontiers in Chemistry*. 2020. Vol. 8. Article 634.
14. *Will F.G.* Hydrogen adsorption on platinum single crystal electrodes. I. Isotherms and heats of adsorption // *Journal of the Electrochemical Society*. 1965. Vol. 112, № 4. P. 451–455.
15. *Breiter M.W.* Characterization of the surface of platinum metals and platinum metal alloys by hydrogen adsorption and comparison of the results with other techniques // *Electrochemical Processes in Fuel Cells*. New York, Springer Verlag, 1969. P. 48–77.
16. *Ross P.N.* Hydrogen chemisorption on Pt single crystal surfaces in acidic solutions // *Surface Science*. 1981. Vol. 102. P. 463–485.
17. *Jerkiewicz G., Zolfaghari A.* Comparison of hydrogen electroadsorption from the electrolyte with hydrogen adsorption from the gas phase // *Journal of the Electrochemical Society*. 1996. Vol. 143, № 4. P. 1240–1248.
18. *Гарсиа-Араес Н., Климент В., Фелью Х.М.* Температурные эффекты на платиновых монокристаллических электродах // *Электрохимия*. 2012. Т. 48, № 3. С. 299–308.
19. *Segal E.* Modèle du gaz électronique bidimensionnel dans la chemisorption sur métaux // *Revue Roumaine de Chimie*. 1969. Vol. 14, № 1. P. 45–55.
20. *Агеев В.Н., Бурмистрова О.П., Потехина Н.Д., Соловьев С.М.* Хемосорбция водорода на металлах // *Взаимодействие водорода с металлами*. М.: Наука, 1987. С. 18–60.
21. *Christmann K.* Adsorption of hydrogen on a nickel (100) surface // *Zeitschrift für Naturforschungen*. 1979. Bd. 34a. S. 22–29.
22. *Lischka M., Groß A.* Hydrogen on palladium: A model system for the interaction of atoms and molecules with metal surfaces // *Recent Developments in Vacuum Science and Technology / J. Dąbrowski (Ed.)*. 2003. P. 111–132.
23. *Johansson M., Skúlason E., Nielsen G., Murphy S., Nielsen R.M., Chorkendorff I.* Hydrogen adsorption on palladium and palladium hydride at 1 bar // *Surface Science*. 2010. Vol. 604. P. 718–729.
24. *Gudmundsdóttir S., Skúlason E., Weststrate K.-J., Juurlink L., Jónsson H.* Hydrogen adsorption and desorption at the Pt(110)-(1×2) surface: experimental and theoretical study // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2013. Vol. 15. P. 6323–6332.
25. *Groß A.* Ab initio molecular dynamics simulations of the adsorption of H₂ on palladium surfaces // *ChemPhysChem*. 2010. Vol. 11. P. 1374–1381.
26. *Gileadi E., Conway B.E.* Kinetic theory of adsorption of intermediates in electrochemical catalysis // *Journal of Chemical Physics*. 1963. Vol. 39, № 12. P. 3420–3430.
27. *Фрумкин А.Н.* Об исследовании механизма электролитического выделения водорода методом введения дополнительных коли-

- честв атомарного водорода на поверхность электрода // Журнал физической химии. 1957. Т. 31, № 8. С. 1875–1890.
28. Lasia A. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*. Springer Science + Business Media. New York, 2014. 367 p.
29. Кичигин В.И., Шерстобитова И.Н., Кузнецов В.В. Импеданс реакции выделения водорода на железном электроде в растворах серной кислоты. I. Чистые растворы H₂SO₄ // *Электрохимия*. 1976. Т. 12, № 2. С. 249–255.
30. Lasia A. Mechanism and kinetics of the hydrogen evolution reaction // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019. Vol. 44. P. 19484–19518.
31. Kichigin V.I., Shein A.B. Diagnostic criteria for hydrogen evolution mechanisms in electrochemical impedance spectroscopy // *Electrochimica Acta*. 2014. Vol. 138. P. 325–333.
- ### References
1. Frumkin, A.N., Bagotsky, V.S., Iofa, Z.A. and Kabanov, B.N. (1952), *Kinetika elektrodnykh protsessov* [Kinetics of electrode processes], Moscow University, Moscow. (In Russ.)
2. Krishtalik, L.I. (1981), “The kinetics of reactions at the metal-solution interface”, in: *Dvoynoy sloy i elektrodnyaya kinetika* [Double layer and electrode kinetics], Nauka, Moscow, pp. 198–282. (In Russ.)
3. Saraby-Reintjes, A.J. (1986), “The hydrogen evolution reaction under mixed kinetic control”, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions I: Physical Chemistry in Condensed Phases*, vol. 82, no 11, pp. 3343–3355.
4. Conway, B.E., Angerstein-Kozłowska, H. and Sharp, W.B.A. (1978), “Temperature and pressure effects on surface processes at noble metal electrodes. Part 1. Entropy of chemisorption of H at Pt surfaces”, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions I: Physical Chemistry in Condensed Phases*, vol. 74, pp. 1373–1389.
5. Garcia-Araes, N., Climent, V. and Feliu, J.M. (2008), “Determination of the entropy of formation of the Pt(111) | perchloric acid solution interface. Estimation of the entropy of adsorbed hydrogen and OH species”, *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol.12, pp. 387–398.
6. Garcia-Araes, N., Climent, V. and Feliu, J.M. (2010), “Analysis of temperature effects on hydrogen and OH adsorption on Pt(111), Pt(100) and Pt(110) by means of Gibbs thermodynamics”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 649, pp. 69–82.
7. Yang, G., Akhade, S.A., Chen, X., Liu, Y., Lee, M.-S., Glezakou, V.-A., Rousseau, R. and Lercher J.A. (2019), “Nature of hydrogen adsorption on platinum in the aqueous phase”, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 58, no 11, pp. 3527–3532.
8. Sokolsky, D.V. and Druz', V.A. (1981), *Vvedenie v teoriyu geterogennogo kataliza* [Introduction to the theory of heterogeneous catalysis], Vysshaya shkola, Moscow. (In Russ.)
9. Christmann, K. (1988), “Interaction of hydrogen with solid surfaces”, *Surface Science Reports*, vol. 9, pp. 1–163.
10. Roudgar, A. and Groß, A. (2005), “Hydrogen adsorption energies on bimetallic overlayer systems at the solid–vacuum and the solid–liquid interface”, *Surface Science*, vol. 597, pp. 42–50.
11. Ishikawa, Y., Mateo, J.J., Tryk, D.A. and Cabrera, C.R. (2007), “Direct molecular dynamics and density-functional theoretical study of the electrochemical hydrogen oxidation reaction and underpotential deposition of H on Pt(111)”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 607, pp. 37–46.

12. Jinnouchi, R., Kodama, K. and Morimoto, Y. (2014), "DFT calculations on H, OH and O adsorbate formations on Pt(111) and Pt(332) electrodes", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 716, pp. 31–44.
13. Gossenberger, F., Juarez, F. and Groß, A. (2020), "Sulfate, bisulfate, and hydrogen co-adsorption on Pt(111) and Au(111) in an electrochemical environment", *Frontiers in Chemistry*, vol. 8, Article 634.
14. Will, F.G. (1965), "Hydrogen adsorption on platinum single crystal electrodes. I. Isotherms and heats of adsorption", *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 112, no 4, pp. 451–455.
15. Breiter, M.W. (1969), "Characterization of the surface of platinum metals and platinum metal alloys by hydrogen adsorption and comparison of the results with other techniques", *Electrochemical Processes in Fuel Cells*. New York, Springer Verlag, pp. 48–77.
16. Ross, P.N. (1981), "Hydrogen chemisorption on Pt single crystal surfaces in acidic solutions", *Surface Science*, vol. 102, pp. 463–485.
17. Jerkiewicz, G. and Zolfaghari, A. (1996), "Comparison of hydrogen electroadsorption from the electrolyte with hydrogen adsorption from the gas phase", *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 143, no 4, pp.1240–1248.
18. Garcia-Araes, N., Climent, V. and Feliu, J.M. (2012), "Temperature effects on platinum single-crystal electrodes", *Electrochemistry*, vol. 48, no 3, pp. 299–308. (In Russ.)
19. Segal, E. (1969), "Modèle du gaz électronique bidimensionnel dans la chemisorption sur métaux", *Revue Roumaine de Chimie*, vol. 14, no 1, pp. 45–55.
20. Ageev, V.N., Burmistrova, O.P., Potekhina, N.D. and Soloviev, S.M. (1987), "Chemisorption of hydrogen on metals", in: *Vzaimodeistvie vodoroda s metallami* [Interaction of hydrogen with metals], Nauka, Moscow, pp. 18–60. (In Russ.)
21. Christmann, K. (1979), "Adsorption of hydrogen on a nickel (100) surface", *Zeitschrift für Naturforschungen*, vol. 34a, pp. 22–29.
22. Lischka, M. and Groß, A. (2003), "Hydrogen on palladium: A model system for the interaction of atoms and molecules with metal surfaces", in: J. Dąbrowski (Ed.), *Recent Developments in Vacuum Science and Technology*, pp. 111–132.
23. Johansson, M., Skúlason, E., Nielsen, G., Murphy, S., Nielsen, R.M. and Chorkendorff, I. (2010), "Hydrogen adsorption on palladium and palladium hydride at 1 bar", *Surface Science*, vol. 604, pp. 718–729.
24. Gudmundsdóttir, S., Skúlason, E., Weststrate, K.-J., Juurlink, L. and Jónsson H. (2013), "Hydrogen adsorption and desorption at the Pt(110)-(1×2) surface: experimental and theoretical study", *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, pp. 6323–6332.
25. Groß, A. (2010), "Ab initio molecular dynamics simulations of the adsorption of H₂ on palladium surfaces", *Chem Phys Chem*, vol. 11, pp. 1374–1381.
26. Gileadi, E. and Conway, B.E. (1963), "Kinetic theory of adsorption of intermediates in electrochemical catalysis", *Journal of Chemical Physics*, vol. 39, no 12, pp. 3420–3430.
27. Frumkin, A.N. (1957), "On investigation of the mechanism of electrolytic hydrogen evolution by means of supply of additional amounts of atomic hydrogen to the electrode surface", *Russian Journal of Physical Chemistry*, vol. 31, no 8, pp. 1875–1890. (In Russ.)
28. Lasia, A. (2014), *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, New York, Springer Science + Business Media.

29. Kichigin, V.I., Sherstobitova, I.N. and Kuznetsov, V.V. (1976), "Impedance of the hydrogen evolution reaction on iron electrode in sulfuric acid solutions. I. Pure solutions of H₂SO₄", *Electrochemistry*, vol. 12, no 2, pp. 249–255. (In Russ.)
30. Lasia, A. (2019), "Mechanism and kinetics of the hydrogen evolution reaction", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, pp. 19484–19518.
31. 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.

Об авторах

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

Информация для цитирования:

Кичигин В.И. Импеданс реакции выделения водорода по механизму Фольмера–Гейровского при различной форме зависимости теплоты адсорбции водорода от степени заполнения // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2020. Т. 10, вып. 4. С. 370–384. DOI: 10.17072/2223-1838-2020-4-370-384.

Kichigin V.I. *Impedans reaktsii vydeleniya vodoroda po mekhanizmu Fol'mera–Geyrovskogo pri razlichnoy forme zavisimosti teploty adsorbtsii vodoroda ot stepeni zapolneniya* [Impedance of the hydrogen evolution reaction via the volmer–heyrovsky mechanism with different forms of coverage dependence of the heat of hydrogen adsorption] // *Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya»* = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2020. Vol. 10. Issue 4. P. 370–384 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2020-3-370-384